

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID**

**FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS**

**Departamento de Física Aplicada III**



**CRECIMIENTO Y CARACTERIZACIÓN DE  
SUPERREDES BASADAS EN  
SUPERCONDUCTORES DE ALTA TEMPERATURA  
CRÍTICA: RELACIÓN ENTRE  
MICROESTRUCTURA Y PROPIEDADES**

**MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR**

**PRESENTADA POR**

María Varela del Arco

Bajo la dirección de los doctores:

Carmen Inés Ballesteros Pérez  
Jacobó Santamaría Sánchez-Barriga

**Madrid, 2001**

**ISBN: 84-669-1770-5**



*Departamento de Física Aplicada III*

*Facultad de Ciencias Físicas.*

*Universidad Complutense de  
Madrid.*

---

**Crecimiento y caracterización de superredes basadas  
en Superconductores de Alta Temperatura Crítica:  
relación entre microestructura y propiedades.**

---

Memoria que presenta

**María Varela del Arco**

para optar al grado de Doctor en Ciencias  
Físicas



Directores

Carmen Inés Ballesteros Pérez

Jacobo Santamaría Sánchez-Barriga



Madrid, 2001.

*A mis padres.*

## *Agradecimientos*

Como casi todos los proyectos largos, esta Tesis Doctoral no se habría llevado a término sin la colaboración de un número de personas que casi tiende a infinito. Sin la ayuda de todos ellos este trabajo presentaría deficiencias mucho mayores de las que hoy aún contiene. Por este motivo quiero agradecer profundamente la participación de toda la gente que ha influido directa o indirectamente durante los últimos años en el trabajo resumido en esta memoria. Evidentemente no será posible recordar a todos en estas líneas, pero espero podrán reconocerse leyendo entre ellas.

El lugar de honor sin duda lo ocupan los codirectores de esta Tesis. Mi más sincero agradecimiento vaya para Carmen Ballesteros. Aparte de todo lo que ha conseguido enseñarme en Microscopía Electrónica de Transmisión (con gran paciencia por su parte), es una de las principales culpables de que esta Tesis exista como tal, y nunca podré agradecerte lo suficiente su comprensión y buen hacer.

A Jacobo Santamaría, mi maestro, le debo agradecer tantas cosas que su número también tiende a infinito. Desde que me permitió unirme a su grupo de investigación hasta el día de hoy he recibido de él mucho más que enseñanzas (...and other things). Espero haber estado a la altura. Y a pesar de todo ello nos hemos convertido en amigos. Gracias, Jacobo.

Quiero también expresar mi más sincera gratitud al Departamento de Física de la Universidad Carlos III al completo, y, en su nombre, a su director, D. Ramiro Pareja, por permitir que me integrara en el mismo, y facilitar al extremo todo cuanto necesité. Una mención especial a los amigos que allí he encontrado: Daniel Cáceres, Antonio de Castro, Ramón Martín Solís y Raúl Sánchez.

También debo agradecer a todos los miembros del Departamento de Física Aplicada III de la Universidad Complutense de Madrid, y en su nombre a su director, D. José Luis Sebastián Franco, por su atención y colaboración siempre que fue necesario.

En especial, vaya todo mi agradecimiento a mis compañeros en el día a día del Grupo de Física de la Materia Condensada (GFMC) del Departamento de Física Aplicada III (U.C.M.), a saber, el Profesor Diego Arias, el Dr. Zouhair Sefrioui, Alberto Rivera, y el Dr. Carlos León (y también Javier Villegas, como no!), de los que he aprendido tanto en tantas discusiones interesantes... y con los que hemos pasado tantos buenos ratos!. No sé explicarlo mejor, pero afortunadamente vosotros ya sabéis lo que quiero decir. Gracias a todos.

También quiero agradecer al Prof. Marco Antonio López de la Torre por su simpatía sin igual, su disponibilidad y como no, por tantas discusiones interesantes... ¡y tantos ratos agradables!

En otro orden de cosas debo agradecer al Profesor Kannan M. Krishnan, del National Center for Electron Microscopy- Laboratorio Nacional Lawrence Berkeley (California, USA) su colaboración en las observaciones de Microscopía Electrónica Filtrada en Energías, realizadas en su laboratorio, y también su cálida hospitalidad durante mi estancia allí a finales del 1999. Al profesor Werner Grogger (FELMI-Gratz- Austria) también debo agradecerle su activa participación en este negocio.

Todas las observaciones de Microscopía Electrónica de Transmisión con Barrido, así como el trabajo relacionado con la espectroscopia de pérdida de energía de electrones, se realizaron en el laboratorio del Dr. Steve J. Pennycook., en el Laboratorio Nacional de Oak Ridge, (Tennessee, USA). Debo agradecerle profundamente, a él y a todo su grupo, que pusiera su laboratorio a mi entera disposición durante mi estancia en él durante el verano de 2000, así como su colaboración y su entusiasmo.

Desde estas páginas también quiero plasmar unas palabras de agradecimiento al Profesor Ivan K. Schuller, de la Universidad de California – San Diego (California, USA). Aunque no tuve el placer de trabajar personalmente con él, esta Tesis Doctoral destila su espíritu por los cuatro costados. Por este motivo, y aunque no nos conozcamos, le considero también mi maestro, y me siento especialmente agradecida.

Debo agradecer al Dr. Luis Vázquez (ICMM-CSIC) las observaciones de microscopía de fuerzas atómicas.

Todos los espectros de difracción de rayos-X de este trabajo se adquirieron en el difractómetro del Centro de Ayuda a la Investigación de rayos-X de la Universidad Complutense, al que se agradece su colaboración, en especial a Julián Velázquez, por su disponibilidad y su simpatía.

Debo agradecer también a todo el personal del Centro de Microscopía “Luis Brú” de la Universidad Complutense su colaboración a lo largo de estos últimos años, así como las ganas de ayudar que demostraron en cada momento en que fue necesario. Gracias a todos. En especial debo mencionar a dos personas que ya son para mí dos grandes amigos. Jesús González me enseñó todo lo que hay que saber sobre preparación de muestras... y más cosas. Gracias a la competencia de Ángel Landa cada destrozo que intenté perpetrar fue remediado con éxito. Pero sobre todo debo reconocer que le debo unos CD's, unas cenas... algún que otro cine.... Tanto con Ángel como con Jesús hemos pasado unos cuantos buenos ratos.

En último lugar, y como suele suceder, el más importante, debo agradecer a mis amigos y a mi familia, especialmente a mis padres, absolutamente todo lo demás. No hay palabras para reflejar la trascendencia de vuestra labor día a día, ni para agradecer todo lo que me habéis apoyado durante estos últimos años. Sólo puedo argumentar que el resultado se plasma en esta memoria, y, aunque no signifique mucho, va dedicada a todos. Va por vosotros.

<b>Motivación y Objetivos</b> .....	1
<b>Capítulo I: Técnicas experimentales</b> .....	7
I.1. Crecimiento de películas: sistema de pulverización catódica	
I.2. Caracterización estructural.	
I.2.1 Difracción de rayos x (XRD).	
I.2.1.1. Difracción de ángulo alto.	
I.2.1.2. Difracción de ángulo bajo (LAXRD).	
I.2.2 Microscopía electrónica de transmisión.	
I.2.2.1. Microscopía electrónica de transmisión convencional (TEM).	
I.2.2.2. Simulación de imágenes.	
I.2.2.3. Espectrometría de pérdida de energía de electrones (EELS) y microscopía electrónica de transmisión filtrada en energías (EFTEM).	
I.2.2.4. Microscopía electrónica de transmisión y barrido (STEM) y Contraste-Z.	
I.2.2.5. Preparación de muestras para TEM	
I.3. Medida de las propiedades de transporte eléctrico.	
I.3.1 Criostato de ciclo cerrado	
I.3.2 Criostato de He líquido con imán superconductor.	
I.3.3. Métodos de medida.	
I.3.3.1. Resistencia frente a temperatura	
I.3.3.2. Apantallamiento diamagnético.	
I.3.3.3. Medidas de transporte y densidad de corriente crítica.	
I.4. Referencias.	
<b>Cápítulo II: Crecimiento y caracterización de películas delgadas de YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub></b> .....	29
II.1. Estructura cristalina del YBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7-x</sub> .	
II.2. Crecimiento de las películas delgadas.	
II.3. Películas de YBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7-x</sub> .	
II.3.1 Caracterización estructural: difracción de rayos-x	

II.3.2	Caracterización eléctrica.	
II.3.2.1	Resistencia frente a Temperatura	
II.3.2.2	Apantallamiento diamagnético.	
II.4.	Crecimiento de películas muy delgadas de YBCO.	
II.4.1	Caracterización de las películas.	
II.4.2	Indicios de tensión epitaxial.	
II.5.	Análisis de la rugosidad superficial. Microscopía de fuerzas atómicas.	
II.6.	Conclusiones	
II.7.	Referencias.	
 <b>Capítulo III: Películas superconductoras ultradelgadas: tricapas de <math>\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}/\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}/\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}</math></b>		
	.....	41
III.1.	Calibración de los ritmos de crecimiento.	
III.2.	Tricapas de $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}/\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}/\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ .	
III.3.	Caracterización estructural	
III.3.1.	Difracción de ángulo bajo	
III.3.2.	Refinamiento estructural. Crecimiento coherente de una celda unidad sobre largas distancias laterales.	
III.3.3	Caracterización por microscopía electrónica de transmisión filtrada en energías (EFTEM).	
III.4.	Propiedades superconductoras.	
III.5.	Conclusiones	
III.6.	Referencias	
 <b>Capítulo IV: Tensión epitaxial en superredes de <math>\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}/\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7</math>.</b>		.....51
IV.1.	Tensión epitaxial	
IV.2.	Superredes de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}/\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ .	
IV.3.	Difracción por una superred.	
IV.3.1	Refinamiento de los diagramas de difracción	
IV.3.2	Modelo.	
IV.4.	Resultados.	

IV.4.1 Espectros de difracción de ángulo bajo.

IV.4.2 Espectros de difracción de ángulo alto. Refinamiento estructural.

IV.4.3 Resultados

IV.5. [Discusión](#)

IV.6. [Cambios de las distancias interatómicas](#)

IV.7. [Conclusiones](#)

IV.8. [Referencias.](#)

**Capítulo V: Caracterización de superredes de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ /  $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  por Microscopia Electrónica de Transmisión.....72**

V.1. [Experimental](#)

V.2. [Caracterización estructural de multicapas  \$\text{YBa}\_2\text{Cu}\_3\text{O}\_{7-x}\$ /  \$\text{PrBa}\_2\text{Cu}\_3\text{O}\_7\$  por TEM.](#)

V.2.1 Caracterización de muestras epitaxialmente tensionadas: multicapas  $[\text{YBCO}_1/\text{PBCO}_5]_{1000\text{Å}}$  .

V.2.2. Caracterización de muestras relajadas.

V.3. [Conclusiones](#)

V.4. [Referencias.](#)

**Capítulo VI: Estructura interfacial y mecanismos microscópicos de crecimiento del  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ .....85**

VI.1. [El problema de los mecanismos de crecimiento en óxidos iónicos complejos.](#)

VI.2. [Experimental.](#)

VI.2.1. Caracterización de la estructura interfacial: Difracción de rayos-x (XRD) y Microscopía Electrónica de Transmisión Filtrada en Energías (EFTEM).

VI.2.2. Muestras: Superredes YBCO/PBCO con capas de YBCO de espesor fraccionario.

VI.3. [Mecanismos de crecimiento microscópicos](#)

VI.3.1. Rugosidad coherente y crecimiento lateral.

VI.3.2. Análisis por EFTEM: Evidencia del crecimiento *bloque-a-bloque*.

VI.4. [Nucleación y carácter del crecimiento lateral de las capas.](#)

VI.4.1 Tensión epitaxial y rugosidad interfacial

VI.4.2 Capas epitaxialmente tensadas: nucleación y crecimiento bidimensional.

VI.4.3 Capas relajadas: crecimiento tridimensional y rugosidad.

VI.5. Caracterización eléctrica: Propiedades superconductoras.

VI.6. Conclusiones.

VI.7. Referencias.

**Capítulo VII: Efecto de la desoxigenación y de la irradiación con iones ligeros en capas ultradelgadas de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  .....106**

VII.1. Depresión de la temperatura crítica en capas delgadas: tensión epitaxial y estructura electrónica.

VII.2. Contenido y ordenamiento del oxígeno en las cadenas.

VII.2.1. Desoxigenación

VII.2.2. Implantación iónica.

VII.3. Efectos estructurales de la desoxigenación y de la irradiación con  $\text{He}^+$  en capas ultradelgadas de YBCO.

VII.4. Propiedades superconductoras.

VII.4.1. Muestras desoxigenadas

VII.4.2. Muestras implantadas

VII.5. Cambios en las distancias interatómicas y efecto sobre la superconductividad.

VII.6. Conclusiones

VII.7. Referencias

**Capítulo VIII: Magnetotransporte en películas ultradelgadas de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  en superredes de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}/\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  .....123**

VIII.1. Vórtices en capas ultradelgadas de YBCO.

VIII.2. Experimental.

VIII.3. Medidas de transporte y carácter bidimensional puro del sistema, con  $T_g=0$ .

VIII.4. Disipación en el líquido: VRH y túnel de vórtices.

VIII.5. Conclusiones

VIII.6. Referencias.

**Publicaciones de esta Tesis.....137**

## ***Motivación y objetivos de este trabajo.***

Con el descubrimiento de la superconductividad de alta temperatura por Bednorz y Müller en 1986 [1] se inició un nuevo capítulo en la física de la materia condensada. En especial se revolucionó el campo de la superconductividad: el estudio de los materiales superconductores de alta temperatura (HTCS) permite acceder a un nuevo régimen en la superconductividad de tipo-II dentro del rango de temperaturas definido por el punto de evaporación del nitrógeno líquido. En consecuencia, la cantidad de esfuerzo que se ha dedicado a estos materiales, y el número de trabajos de investigación publicados hasta la fecha es enorme. A pesar de ello, el mecanismo de la superconductividad de alta temperatura en los cupratos permanece desconocido. Por este motivo, este es aún un campo de investigación activa que ofrece muchos problemas interesantes por resolver.

Entre los materiales HTCS, el  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  es uno de los más ampliamente estudiados. La temperatura crítica de este compuesto es de 92K, y la corriente crítica del material en volumen es del orden de  $10^6 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Como en la mayoría de los cupratos, en este material la superconductividad está estrechamente relacionada a la presencia de planos de  $\text{CuO}_2$  en la celda unidad, como se esquematiza en la figura 1. Es en estos planos donde se localiza mayormente el condensado de pares superconductores. Aunque se ha aceptado que la teoría BCS no se cumple en los HTCS, es sabido que en estos materiales los portadores superconductores están también formados por pares, aunque no de electrones, sino de huecos [2,3]. El origen de estos portadores está en la transferencia de carga (electrones) desde los planos a las cadenas de  $\text{CuO}$  en la base de la celda unidad, que actúan así como reservorios de carga, y que también son débilmente superconductoras. De hecho, al reducir la cantidad de oxígeno en las cadenas de  $\text{CuO}$  (desoxigenación del YBCO) el grado de dopado en los planos de  $\text{CuO}_2$  disminuye, y la  $T_c$  del material se deprime paulatinamente hasta llegar a desaparecer la superconductividad para el compuesto  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.4}$ , aislante y antiferromagnético, que es tetragonal y no presenta cadenas en el plano basal [4,5]. En los cupratos, en general, el valor de la  $T_c$  depende parabólicamente del número de portadores, como se muestra en la figura 2 [6], de manera que dentro de cada familia existe un grado de dopado o

concentración de portadores superconductores óptimo, para el que se da la máxima  $T_c$  dentro de la familia. Para dopados inferiores o superiores, la temperatura crítica se deprime substancialmente.

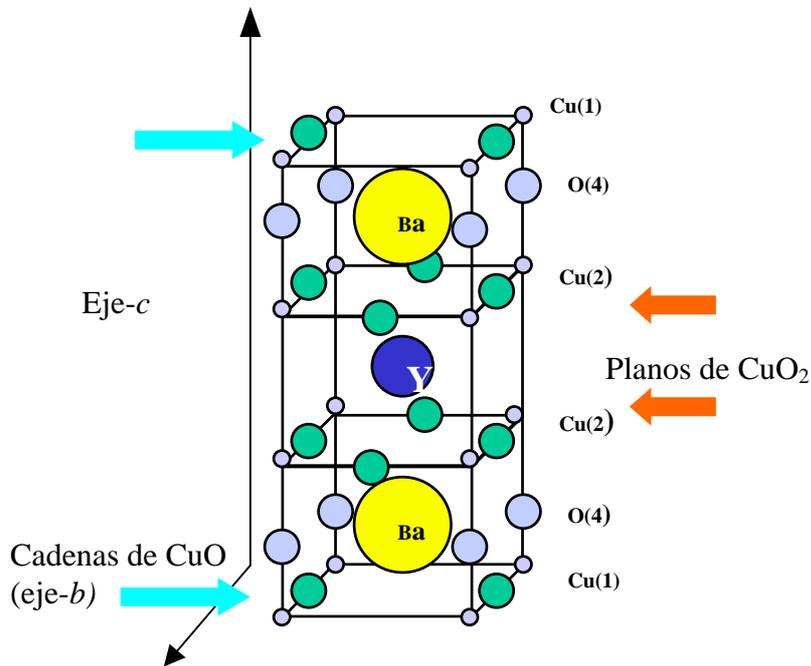


Figura 1: Estructura cristalina del YBCO. Los planos de CuO<sub>2</sub> se han marcado con flechas rojas, mientras que las cadenas de CuO se han marcado con flechas azules.

Desde los primeros momentos, se ha dedicado un esfuerzo más que significativo al crecimiento de películas delgadas de materiales HTCS, motivado por el enorme potencial de éstas para explotar la anisotropía de estos materiales. Las películas delgadas ofrecen un interesante escenario para estudiar el mecanismo de la superconductividad de alta temperatura, desde varios puntos de vista [7]. Permiten, por ejemplo, reducir intencionalmente la dimensionalidad del sistema creciendo películas de unas pocas celdas unidad de espesor [8]. También es posible intercalar capas superconductoras con otras (por ejemplo, de materiales aislantes), mediante el crecimiento de superredes, y modular el acoplo entre capas superconductoras a la vez que la dimensionalidad [8]. De este modo es posible estudiar la superconductividad de capas ultradelgadas; hasta de una sola celda unidad, si así se desea.

Desafortunadamente el crecimiento y posterior estudio de capas tan delgadas plantea serios problemas que hay que resolver. En primer lugar, se ha cuestionado la capacidad de crecer capas tan delgadas sobre distancias laterales de dimensiones relevantes [9-11]. No sólo eso, sino que el mismo mecanismo microscópico sobre el que se basa el crecimiento ha sido discutido en los últimos años [12,13]. En segundo lugar,

la caracterización estructural de capas tan delgadas presenta serios inconvenientes, dado que técnicas tan comúnmente empleadas como es la difracción de rayos-x fracasan estrepitosamente; aunque otras, como la microscopía electrónica de transmisión, sí que resultan particularmente útiles. Y en tercer lugar, el proceso de medida de las propiedades físicas de interés puede ser complicado, viéndose seriamente afectado por la integridad física de capas tan finas.

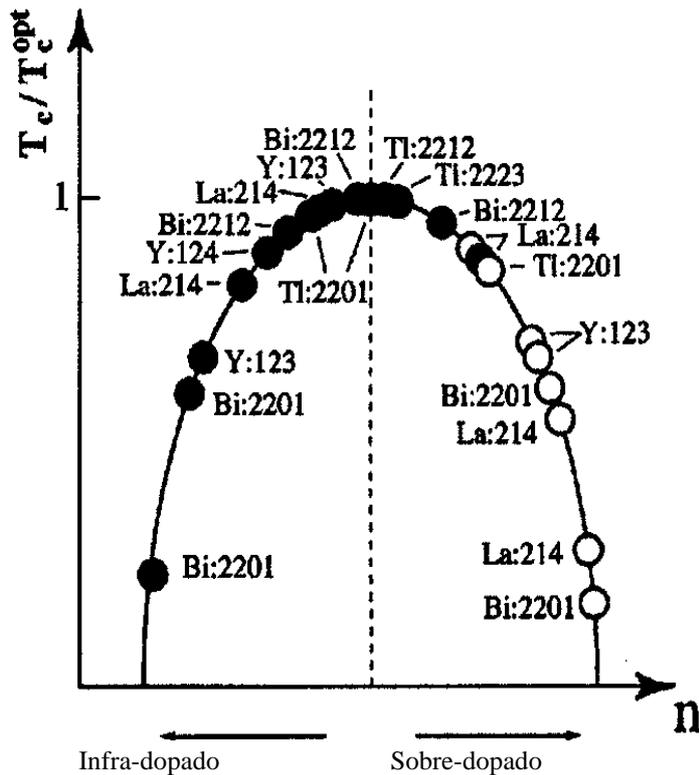


Figura 2: Dependencia de la temperatura crítica,  $T_c$ , con el dopado de portadores en los planos superconductores para varias familias de cupratos, de las distintas series basadas en el La, el Bi, el Y o el Tl. Obsérvese la dependencia parabólica de la  $T_c$  con el número de portadores [6].

En este escenario se enmarcan los problemas que hemos intentado resolver en esta Tesis Doctoral, todos ellos relacionados con el crecimiento, caracterización y propiedades de capas ultradelgadas de YBCO, de espesor tan pequeño como una sola celda unidad. Así los objetivos fundamentales de este trabajo han sido tres:

- 1) Crear capas ultradelgadas de YBCO, controlando el proceso de crecimiento con precisión, hasta llegar a obtener películas de espesor tan pequeño como una sola celda unidad, de buena calidad estructural y con buenas propiedades superconductoras. A este respecto, no sólo nos ha interesado el ser capaces de crecer dichas capas, sino que se ha ido más allá, y nos hemos

propuesto como meta el investigar no sólo el modo de crecimiento de las capas, sino también el mecanismo microscópico involucrado en el crecimiento.

2) En este sentido, una caracterización estructural precisa de las capas ultradelgadas es imprescindible. Por este motivo hemos elegido crecerlas en estructuras de tipo superred, intercalando capas de YBCO con  $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ , un material aislante que es isoestructural con el YBCO. Las superredes proporcionan un medio tanto de controlar las propiedades de acoplo a través del aislante, como de modular la superconductividad con el espesor de la capa de YBCO. Además permiten una caracterización estructural precisa a través del refinamiento de los diagramas de difracción de rayos-x y la microscopía electrónica de Transmisión (TEM). Hemos encontrado que la calidad estructural de las superredes es buena, y que las capas ultradelgadas presentan ciertas modificaciones estructurales debidas a la tensión epitaxial, que aparece a causa del desacoplo de los parámetros de red en el plano entre las capas de YBCO y PBCO. Estos cambios en la estructura del superconductor pueden ser relevantes para explicar la superconductividad en películas muy delgadas, e incluso al estudiar el mecanismo de la superconductividad en sí mismo.

3) Finalmente, hemos intentado analizar las distintas propiedades físicas de interés de estas capas. Como han observado varios autores, la temperatura crítica en estas capas ultradelgadas se deprime substancialmente. Esta depresión puede estar asociada con cambios en las propiedades electrónicas de las capas ultradelgadas epitaxialmente tensadas. Por otra parte, una superred de YBCO/PBCO con capas de YBCO muy delgadas es el sistema ideal para modular artificialmente la anisotropía del sistema, y por tanto la dimensionalidad y propiedades del sistema de vórtices. Por este motivo también hemos estudiado el magnetotransporte en las superred.

Estos son pues, los principales objetivos del trabajo presentado en esta memoria. La estructura del trabajo es, por tanto, como sigue: en primer lugar, se presenta un breve resumen de las principales técnicas experimentales empleadas (capítulo I). A continuación, presentamos un par de capítulos en los que se describe el método de crecimiento de las películas delgadas de YBCO, hasta espesores tan pequeños como una

sola celda unidad. También se resuelve el problema de la caracterización estructural, incluso de estas últimas capas tan delgadas (capítulos II y III). En el capítulo IV se presenta la caracterización de superredes de YBCO/PBCO por difracción de rayos-x. Como hemos mencionado, mediante esta técnica hemos encontrado que las capas tan delgadas de YBCO presentan importantes desviaciones estructurales debidas a la tensión epitaxial, que pueden afectar directamente a sus propiedades superconductoras. En el siguiente capítulo, presentamos la caracterización estructural de las mismas por microscopía electrónica de transmisión (Capítulo V). El capítulo VI se centra en la investigación del modo y mecanismo microscópico del crecimiento de estos óxidos complejos. En el capítulo VII, volvemos la mirada a las propiedades electrónicas de las capas ultradelgadas tensionadas. Jugando con el contenido de oxígeno y con el ordenamiento del mismo (y por tanto, con el grado de dopado de portadores superconductores de las superredes), intentaremos correlacionar la estructura con las propiedades electrónicas de superredes [YBCO<sub>1 c.u.</sub>/PBCO<sub>5 c.u.</sub>] con capas de YBCO de espesor igual a una sola celda unidad. Por último, el capítulo VIII se centra en el estudio de las propiedades de magnetotransporte en estas mismas superredes [YBCO<sub>1 c.u.</sub>/PBCO<sub>5 c.u.</sub>].

## ***Referencias***

- [1] J.G. Bednorz, K.A. Müller. *Z.Phys.B* **64**, 189 (1986)
- [2] M. Tinkham. *Introduction to superconductivity*. McGraw-Hill (1996)
- [3] *Physical properties of High Tc Superconductors*. D.M. Ginsberg. World Scientific.
- [4] R.J. Cava et al, *Physica C* **165**, 419 (1990)
- [5] J.D. Jorgensen, S. Pei, P. Lightfoot, D.G. Hinks, B.W. Veal, B. Dabrowski, A.P.Paulikas, R. Kleb. *Physica C* **171**, 93 (1990)
- [6] T. Nagaoka, Y. Matsuda, H. Obara, A. Sawa, T. Terashima, I. Chong, M. Tacaño, M. Suzuki. *Phys. Rev. Lett.* **80**, 3594 (1998)
- [7] D.P. Norton, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **28**, 299 (1998)
- [8] J.-M. Triscone, Ø. Fischer. *Rep. Prog. Phys.* **60**, 1673 (1997)
- [9] Terashima, T., Shimura, K., Bando, Y., Matsuda, Y., Fujiyama, A., and Komiyama, S., *Phys. Rev. Lett.* **67**, 1362 (1991)
- [10] I. N. Chan et al., *Phys. Lett.* **175**, 241 (1993)
- [11] J. Hasen, D. Lederman, I. K. Schuller, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 1731 (1993).
- [12] J. P. Locquet, A. Catana, E. Mächler, C. Gerber, J. G. Bednorz, *Appl. Phys. Lett.* **64**, 372 (1994).
- [13] T. Haage, J. Zegenhagen, H.U. Habermeier, M. Cardona. *Phys. Rev. Lett.* **80**, 4225 (1998)

## Capítulo I.

# TÉCNICAS EXPERIMENTALES

### I. 1. Crecimiento de películas delgadas: sistema de pulverización catódica.

La pulverización catódica es un proceso en el que un gas se ioniza entre dos electrodos, uno es el blanco del material que se desea pulverizar (cátodo), y otro es el sustrato sobre el que se desea crecer la película (ánodo). Los iones del gas de la atmósfera se aceleran hacia el blanco, y como resultado del bombardeo, se arranca material del mismo, que se deposita sobre el sustrato para formar una película. En la pulverización catódica de corriente continua (DC), apropiada para materiales conductores, el campo eléctrico aplicado entre blanco y sustrato es DC. En cambio, los materiales aislantes han de pulverizarse aplicando un campo eléctrico alterno para evitar que se acumule carga eléctrica en la superficie del blanco, para lo que se aplica una señal de radiofrecuencia, (RF). Todas las láminas de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  (YBCO) y  $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  (PBCO) utilizadas en este trabajo se han crecido en un sistema de pulverización catódica de alta presión de oxígeno del Departamento de Física Aplicada III (Univ. Complutense de Madrid), sobre sustratos monocristalinos pulidos de  $\text{SrTiO}_3$  (STO) con orientación (100).

Las películas de YBCO en general son deficientes en oxígeno y para alcanzar la estequiometría necesaria para optimizar las propiedades superconductoras, es necesario que la atmósfera durante el crecimiento sea tan rica en oxígeno como sea posible. El oxígeno es muy electronegativo, de manera que los átomos se cargan negativamente entre el blanco y el sustrato, y como resultado, son acelerados hacia el ánodo, bombardeando la película. Este efecto no deseable se puede evitar utilizando oxígeno puro a altas presiones como gas de descarga. La presión que se utiliza de rutina en este sistema es del orden de 3-4 mbar, un orden de magnitud superior a la presión convencional empleada en pulverización catódica. Un efecto beneficioso de utilizar tan altas presiones de oxígeno es que los iones que se depositan sobre el sustrato se termalizan previamente por los choques múltiples en la atmósfera, y se evita el

fenómeno de la pulverización en la película (“re-sputtering”). Por otra parte, la temperatura del sustrato durante el crecimiento ha de ser lo suficiente alta para asegurar una buena difusión superficial de los iones sobre la película, asegurando un crecimiento ordenado y con una buena calidad estructural. El calefactor del sistema consiste en un horno de inconel bien refrigerado y apantallado [1] que permite alcanzar temperaturas de hasta 1000 °C en atmósfera de O<sub>2</sub> puro a alta presión. Para estas películas se ha utilizado una temperatura de 900°C. Tras el crecimiento, las películas se recocieron durante una hora a 550°C en oxígeno puro, a una presión de 1000 mbar para asegurar una correcta oxigenación.

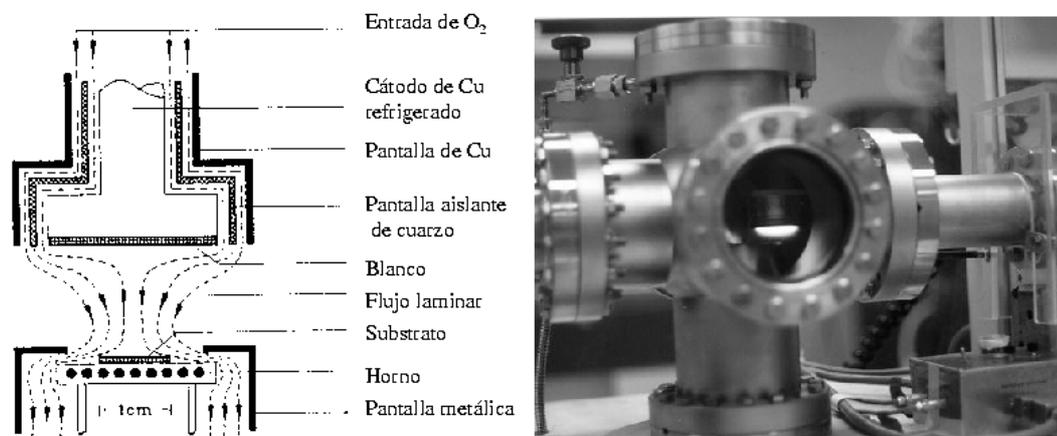


Figura 1: Esquema del sistema de pulverización catódica empleado para el crecimiento de las películas, junto con una imagen del sistema en funcionamiento. Nótese la confinación del plasma alrededor del blanco.

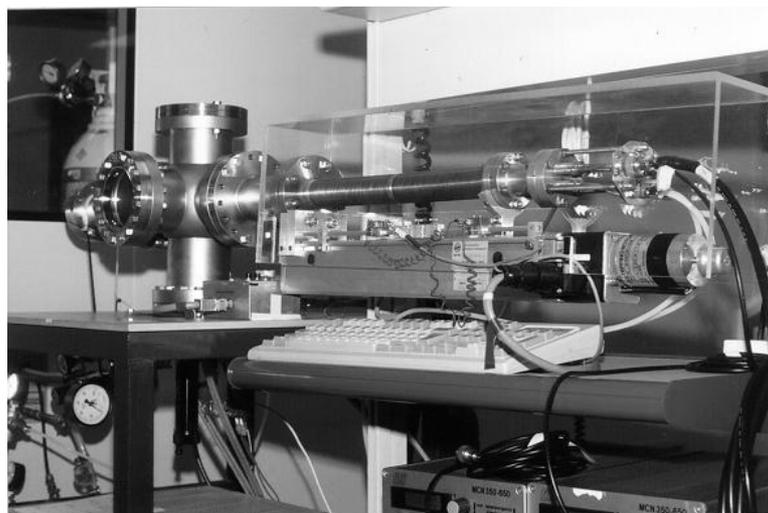


Figura 2: Fotografía del sistema de crecimiento, en que se aprecia la geometría del brazo móvil, junto con la cámara de deposición.

La figura 1 muestra un esquema del sistema de pulverización catódica. Tanto el blanco como el horno están refrigerados con agua, y están dispuestos en geometría paralela. El sistema cuenta con un brazo móvil computerizado, con tres blancos distintos en línea, que permite el crecimiento de heteroestructuras de distintos materiales, como se muestra en la figura 2.

Los parámetros típicos de deposición para el YBCO son:

Blanco.....	YBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7</sub> sinterizado
Diámetro del blanco.....	30-50 mm
Temperatura del sustrato.....	800-900°C
Presión de O <sub>2</sub> .....	3-3.6 mbar
Voltaje (dc).....	200-300V
Corriente.....	100-200 mA
Distancia blanco-sustrato.....	15 mm
Sustrato.....	SrTiO <sub>3</sub>

El sistema de vacío del sistema está integrado por una bomba de membrana, con la que se alcanza vacío previo del orden de 1 mbar, y una bomba criogénica basada en una trampa de zeolita refrigerada con nitrógeno líquido capaz de alcanzar  $10^{-3}$  mbar. Este vacío previo, no muy alto, facilita que el proceso de crecimiento sea suficientemente limpio dado que la presión de trabajo es relativamente alta.

## **I. 2. Caracterización estructural.**

### **I. 2.1. Difracción de rayos-x (XRD)**

#### **I. 2.1.1. Difracción de ángulo alto.**

La difracción de rayos-x por un sólido se puede describir como la reflexión especular de la radiación incidente en una familia de planos de la red cristalina, como se ha esquematizado en la figura 3 [2,3]. La radiación reflejada en un plano y la reflejada en los adyacentes diferirán en un factor de fase que depende del distinto camino recorrido. La diferencia de camino recorrido por dos haces reflejados en planos adyacentes es  $2 \cdot d \cdot \sin\theta$ , donde  $d$  es la distancia interplanar y  $\theta$  es el ángulo de incidencia. Para que estos haces interfieran constructivamente, dicha diferencia de

camino debe ser igual a un número entero de longitudes de onda, condición que expresa la conocida ley de Bragg:

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda_x \quad [1]$$

donde  $d_{hkl}$  es la distancia interplanar correspondiente a la familia de planos de índices  $\{hkl\}$ ,  $\theta$  es el ángulo de incidencia de la radiación,  $\lambda_x$  es la longitud de onda de los rayos x y  $n$  representa un índice entero, conocido como el orden de la reflexión.

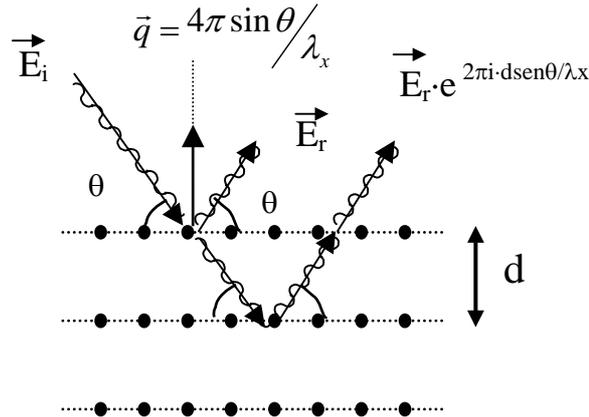


Figura 3: Reflexión de Bragg para una familia de planos cristalinos separados por una distancia  $d$ . Los rayos incidente y reflejado se muestran para dos planos adyacentes. La diferencia de camino recorrido por ambos es  $2 \cdot d \cdot \sin \theta$ .

La difracción de rayos-x es una técnica rápida y no destructiva que aporta información estructural en la escala atómica promediada sobre extensiones relativamente grandes de la muestra, del orden de la longitud de coherencia estructural, que se puede evaluar a partir de la anchura de los picos de acuerdo a la fórmula de Scherrer:

$$\xi = \frac{0.9 \cdot \lambda}{b \cdot \cos \theta} \quad [2]$$

donde  $b$  es la anchura de línea y  $\theta$  es el ángulo de la misma [2].

En reflexión especular se puede estudiar la zona del espacio recíproco paralela a la dirección de crecimiento de la película, mediante barridos  $\theta$ - $2\theta$ , para ángulo bajo y ángulo alto, y curvas de basculamiento o barridos en  $\theta$  (“rocking curves”).

Barriendo el ángulo de incidencia se pueden sondear las distintas reflexiones de Bragg. En la geometría  $\theta$ - $2\theta$  la muestra gira a una velocidad angular constante, mientras que el detector gira al doble de dicha velocidad. En esta geometría el haz incidente y difractado forman siempre el mismo ángulo  $\theta$  con la superficie de la muestra. El vector

de dispersión, definido como  $\vec{q} = \vec{k} - \vec{k}'$ , donde  $\vec{k}$  y  $\vec{k}'$  son los vectores de onda de la radiación incidente y reflejada, es perpendicular a la superficie de la muestra, como se observa en la figura 3. De esta manera sólo están en posición de Bragg familias de planos paralelos a la superficie de la muestra. y se observarán reflexiones (00l) correspondientes a las familias de planos perpendiculares al eje-c. Los barridos  $\theta$ - $2\theta$  se suelen dividir en dos regiones, de bajo ángulo ( $2\theta \leq 10^\circ$ ), por debajo de la primera reflexión de Bragg, y ángulo alto ( $2\theta \geq 10^\circ$ ), según la magnitud de los vectores de dispersión sondeados. Ambos tipos de barrido aportan información complementaria.

Para la modalidad de curvas de basculamiento o “rocking curves” se suele fijar el ángulo de incidencia de la radiación sobre la muestra en un ángulo  $2\theta$ , que corresponde a una reflexión intensa (hkl), y se varía gradualmente el ángulo del detector, de manera que se mantiene constante el comienzo del vector de dispersión y se sondea su extremo. Esta geometría es útil para estudiar la rugosidad y el grado de textura o mosaicidad de las películas, ya que la anchura a mitad de altura (FWHM) de esta curva de basculamiento se utiliza como medida de la distribución angular de planos de la familia.

Los espectros  $\theta$ - $2\theta$  y las curvas de basculamiento se realizaron en un difractómetro Philips X'Pert D-500 del CAI de difracción de rayos X de la Universidad Complutense de Madrid, utilizando como fuente de radiación un tubo de rayos-x con anticátodo de Cu operado a 45kV y 40 mA. La radiación empleada es la correspondiente a la línea  $K_\alpha$  del Cu, de longitud de onda promedio  $\lambda = 1.541 \text{ \AA}$ .

### I. 2.1.2. Difracción de ángulo bajo (LAXRD).

Para barridos  $\theta$ - $2\theta$  por debajo del primer pico de Bragg, comúnmente denominados de ángulo bajo, los vectores de dispersión sondeados corresponden a extensiones reales de la muestra de dimensiones mucho mayores que el parámetro de red. En este caso los rayos x ya no son tan sensibles a la estructura cristalina como al índice de refracción, o lo que es lo mismo, a la composición química del material. Para rayos x este índice de refracción es proporcional a la densidad electrónica promedio [4] y es un número complejo:

$$n = 1 - \frac{\rho_N r_e \lambda_x^2}{2\pi} (f_0 + \Delta f' - i\Delta f'') \quad [3]$$

siendo  $\rho_N$  la densidad atómica,  $r_e$  el radio clásico del electrón,  $r_e=2.818 \cdot 10^{-5} \text{ \AA}$ ,  $\lambda_x$  la longitud de onda de los rayos-x,  $f_0$  el factor de dispersión atómico y  $\Delta f'$  y  $\Delta f''$  las correcciones que tienen en cuenta la dispersión anómala. El índice de refracción es pues un número complejo y agrupando términos suele escribirse como  $n = 1 - \delta - i\beta$ , con:

$$\delta = \frac{\rho_N r_e \lambda_x^2}{2\pi} (f_0 + \Delta f') \quad [4]$$

$$\beta = \frac{\rho_N r_e \lambda_x^2}{2\pi} \Delta f'' \quad [5]$$

La parte real del índice de refracción se suele escribir como  $1 - \delta$ , donde el valor de  $\delta$  es típicamente  $\approx 3 \cdot 10^{-5}$ . Parte de la radiación incidente se refleja en la superficie, y parte penetra en la película, se refleja en la interfase película-substrato y vuelve a atravesar la superficie de la película. Ambos haces interfieren, dando lugar a un diagrama de máximos y mínimos, que se suele denominar oscilaciones de espesor finito. En principio el diagrama de ángulo bajo representará la transformada de Fourier del perfil composicional, aunque el desorden, las reflexiones múltiples (efectos dinámicos), efectos de la refracción o la reflexión superficial limita la información que se puede extraer directamente de una transformada de Fourier. A partir de la posición angular de estas oscilaciones se puede medir con precisión el espesor de la película. La ley de Bragg, y por tanto, las posiciones angulares de los máximos y mínimos de ángulo bajo vienen dadas por:

$$\sin^2 \theta = \left[ (n+k) \cdot \frac{\lambda_x}{2d} \right]^2 + 2\delta \quad [6]$$

donde  $d$  es el grosor de la película,  $1-\delta$  es la parte real del índice de refracción,  $k=0$  para un mínimo de intensidad y  $k=1/2$  para un máximo si el substrato tiene una densidad electrónica más baja que la de la película [5].

Por otra parte, si tenemos en cuenta que el ángulo de incidencia es además muy bajo, la difracción de ángulo bajo promedia sobre extensiones muy grandes de la muestra. La aparición de oscilaciones de espesor finito es un indicio de una planitud superficial mejor que una celda unidad sobre largas distancias laterales. Las fluctuaciones del espesor de la capa disminuyen la intensidad de los picos y aumentan la anchura de las líneas, viéndose los órdenes altos más afectados, por lo que en películas rugosas las oscilaciones se amortiguan rápidamente.

## I. 2.2. Microscopía electrónica de transmisión.

### I. 2.2.1. Microscopía electrónica de transmisión convencional (TEM).

Dado que existen excelentes tratados sobre microscopía electrónica [6-9], nos limitaremos a describir mediante aproximaciones sencillas el proceso de formación de imagen en TEM, centrándonos en las imágenes de alta resolución, y la necesidad de su interpretación posterior para extraer información. La formación de imagen en microscopía de transmisión es básicamente un fenómeno de interferencia, y en general se puede hacer una analogía entre los principios de la óptica geométrica y el funcionamiento de un microscopio de transmisión.

En un microscopio óptico convencional la resolución viene dada por la longitud de onda con que se ilumina el objeto (unos 550 nm). Si fuera posible disponer de una radiación de longitud de onda mucho menor, y de lentes que la focalizaran, la resolución alcanzable sería mucho mayor. El empleo de un haz de electrones rápidos, con energías típicas de 100-400 keV, satisface estas condiciones. La longitud de onda de los electrones del haz incidente viene dada por:

$$\lambda = \frac{h}{p} = h(2meE)^{-1/2} \quad [7]$$

donde  $h$  es la constante de Plank,  $p$  el momento y  $E$  el voltaje acelerador de los electrones, y  $e$  y  $m$  la carga y masa del electrón [9,10]. La masa y el voltaje incluyen efectos relativistas. Para electrones de 200kV la longitud de onda es de unos 0.0025 nm. El valor de ésta determina el rango angular de la dispersión o *scattering* dentro de la muestra (del orden de  $10^{-2}$  radianes). En TEM convencional un haz de electrones que procede de un cañón ilumina el espécimen, a través de un sistema de lentes, tal como se esquematiza en la figura 4. Los electrones extraídos del filamento y focalizados por el sistema de lentes interaccionan con la muestra y son dispersados, siendo entonces focalizados por la lente objetivo. Después una o más lentes proyectoras proporcionan una imagen con los aumentos convenientes. Desafortunadamente, la conservación de las amplitudes y fases en la función de onda electrónica entre la superficie de salida de la muestra y el plano de la imagen solo sería posible mediante el empleo de una lente perfecta con una apertura angular infinita. Sin embargo, las lentes magnéticas son pobres en comparación con las ópticas, y sus aberraciones limitan el rango angular de la radiación dispersada que se puede utilizar para extraer información útil. Estos efectos

aumentan rápidamente con la apertura angular, limitando seriamente la resolución alcanzable. El límite de resolución viene dado por:

$$\delta \approx 0.66 \cdot C_s^{1/4} \cdot \lambda^{3/4} \quad [8]$$

donde  $C_s$  es el coeficiente de aberración esférica y  $\lambda$  es longitud de onda de los electrones.

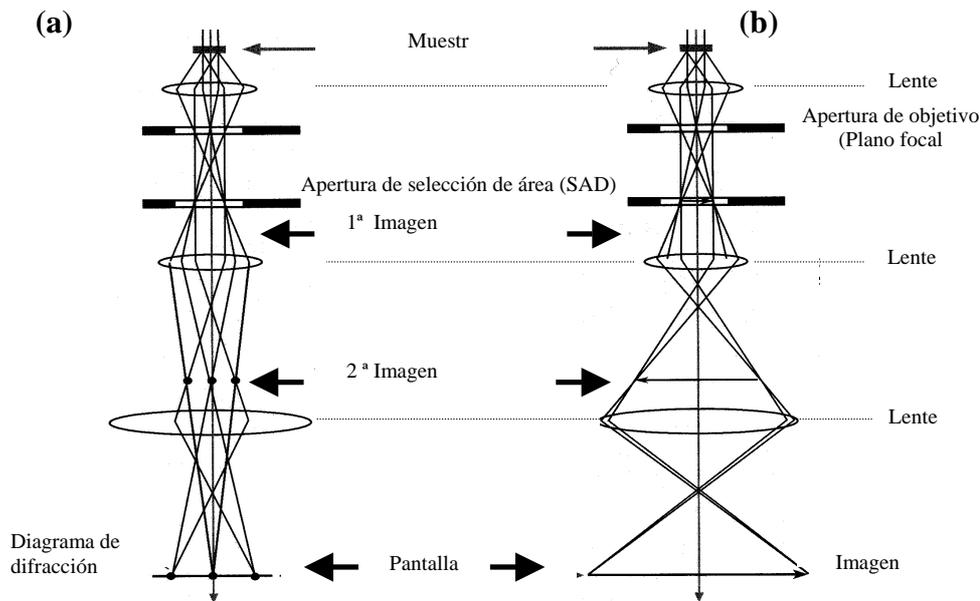


Figura 4: Esquema de funcionamiento de un microscopio electrónico de transmisión, en que se muestran los dos modos básicos de operación: (a) proyección del diagrama de difracción sobre la pantalla, y (b) proyección de la imagen sobre la pantalla. En ambos casos la lente intermedia selecciona el plano focal anterior o el plano imagen de la lente objetivo respectivamente como objeto para formar el correspondiente diagrama de difracción de electrones o la imagen.

En comparación con otras radiaciones de longitud de onda similar (rayos x, neutrones) los electrones interactúan fuertemente con la materia. Para dispersión o *scattering* elástico, los recorridos libres medios en sólidos cambian desde unos cientos de Angstroms para los elementos mas ligeros a unas decenas para los más pesados para electrones de 200 keV. En procesos inelásticos, con recorridos libres medios de cientos o miles de angstroms el haz incidente pierde energía para crear excitaciones en la muestra. Para alta resolución, los procesos de dispersión elástica son esenciales.

Un haz de electrones de alta energía propagándose a través de un cristal admite una descripción análoga a la de los electrones de conducción de un sólido, salvo por la alta energía. La interacción entre los electrones es despreciable, y su movimiento no influye apreciablemente en las vibraciones de la red cristalina (aproximación adiabática). Se puede simplificar el problema reduciéndolo al del movimiento del haz de

electrones en el potencial  $V(r)$  creado por los núcleos. El proceso de dispersión de la radiación es complicado, dado que las amplitudes de las ondas dispersadas no están dadas por la suma de las amplitudes dispersadas por los átomos individuales.

En primera aproximación, y análogamente a como se hace en óptica, se puede decir que una onda electrónica atravesando una muestra delgada sufre un cambio de fase cuando la onda entra en un medio con una distribución de potencial. Para electrones, los ángulos de dispersión son pequeños ( $10^{-2}$  radianes). Al atravesar una muestra delgada (10 nm) el electrón no sufre un desplazamiento lateral mayor que 1 Å. En estas condiciones el cambio de fase que sufre la onda electrónica depende de la distribución de potencial a lo largo de la línea recta de la trayectoria a través del objeto. Por este motivo, un haz de electrones que atraviesa un objeto caracterizado por una distribución de potencial  $\phi(x,y,z)$  en la dirección  $z$  sufre un cambio de fase que es función de las coordenadas  $x,y$ , y proporcional a la proyección del potencial en la dirección  $z$ :

$$\phi(xy) = \int \phi(x, y, z) dz \quad [9]$$

El cambio de fase relativo entre una onda que se transmite en el vacío ( $\phi=0$ ) y una que lo hace a través de un objeto vendrá dado por el producto de  $\phi(xy)$  y una constante de interacción,  $\sigma$ , que describe la intensidad de la interacción del haz con la materia. El efecto de este cambio de fase sobre la onda se puede escribir como el producto de la función de onda incidente por una función de transmisión:

$$q(xy) = \exp[-i\sigma \cdot \phi(xy)] \quad [10]$$

Esta ecuación se conoce como aproximación fase-objeto (phase object approximation - POA). Para tener en cuenta los procesos inelásticos, que pueden evitar que algunos electrones contribuyan a la imagen, se puede incluir estos últimos como un efecto de absorción representable por una función  $\mu(x,y,z)$  con una proyección  $\mu(xy)$ . Así, la función de transmisión se puede escribir:

$$q(xy) = \exp[-i\sigma \cdot \phi(xy) - \mu(xy)] \quad [11]$$

Aunque la aproximación POA tiene sus limitaciones es útil porque enfatiza la naturaleza no lineal del scattering de los electrones en un sólido, es decir, cambios en el potencial proyectado no dan cambios proporcionales en la función de transmisión. Para un átomo pesado aislado las diferencias de fase desde el centro al exterior pueden llegar a variar hasta en un factor  $\pi$ . Si la onda electrónica pasa sucesivamente por varios átomos a lo largo de una columna los cambios de fase se superponen, y la naturaleza no

lineal de la función [11] asegura que las amplitudes dispersadas no se suman linealmente.

Para muestras delgadas, la función de onda electrónica en la superficie de salida se puede describir como una función bidimensional  $\psi_1(xy)$  representada como el producto de la onda incidente  $\psi_0(xy)$  y la función de transmisión de la muestra,  $q(xy)$ . El proceso de formación de imagen dentro del microscopio, pues, es producir una representación ampliada de  $\psi_1(xy)$ , con el objeto de extraer información sobre la estructura de la muestra.

El proceso de formación de la imagen en TEM es un fenómeno de interferencia tremendamente complejo, y la extracción de información sobre la estructura de la muestra no es un proceso directo. Por ejemplo, si despreciamos los efectos de absorción el único efecto de una muestra delgada es cambiar la fase de la radiación incidente. En este caso la imagen perfectamente en foco no mostraría contraste, y mejorar el contraste equivale a obtener imágenes fuera de foco. La interpretación de las imágenes, pues, necesita de un cálculo o simulación que ayude a comparar la imagen con la estructura real de la muestra.

### **I. 2.2.2. Simulación de imágenes.**

El problema del cálculo de imágenes se convierte en el problema de calcular las amplitudes de las ondas electrónicas en el plano imagen, el plano focal de la lente objetivo y la superficie de salida de la muestra. Normalmente es necesario dividir el cálculo en tres partes: 1) Modelización de la estructura cristalina de la muestra. 2) Calcular la función de onda a la salida de la muestra. 3) Calcular la misma función en el plano imagen tras imponer los efectos de la lente objetivo en la onda electrónica de la superficie de salida de la muestra (aplicar la función de transferencia del microscopio).

De las distintas aproximaciones comúnmente utilizadas por los diversos programas la que resulta más apropiada para nuestra estructura es el formalismo basado en dividir el cristal, de grosor  $z$  en diversas rodajas delgadas de espesor  $\Delta z$  (“multislice method”). Para cada rodaja el potencial cristalino se proyecta en un plano (normalmente el plano de entrada de la rodaja), e introduce una modulación en la transmitancia de ésta. La propagación del frente de ondas al siguiente corte se asume que tiene lugar en el vacío, a lo largo de una distancia muy pequeña,  $\Delta z$ , y así se reproduce la propagación

del haz a través de toda la muestra. Esta aproximación es equivalente a la que se hace en óptica mediante la aproximación de Fresnel de la ecuación de la difracción de Rayleigh-Sommerfeld, en la que el objeto es reemplazado por un número infinito de fuentes puntuales secundarias que emiten ondas esféricas, con una amplitud compleja igual al producto del frente de ondas incidente por la transmitancia del objeto. Este método ofrece una solución directa de la integral equivalente a la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo[10].

Tras calcular la función de onda electrónica es necesario tener en cuenta la influencia de la lente objetivo. La distribución de amplitudes del diagrama de difracción en el plano focal de la lente objetivo se calcula mediante la transformada de Fourier de la función de onda a la salida de la muestra, modulada con un factor de fase asociado a la aberración esférica y el defoco de la lente:

$$\Psi(u, v) = \mathfrak{F}\psi_1(x, y) \cdot T(u, v) \quad [12]$$

donde  $\mathfrak{F}$  representa la transformada de Fourier,  $T(u,v)$  es la función de transferencia de la lente y  $u,v$  son coordenadas en el espacio recíproco.

La función de onda en el plano imagen viene dada por una transformada de Fourier inversa:

$$\psi_i = \mathfrak{F}^{-1}[\Psi(u, v) \cdot T(u, v)] \quad [13]$$

Y la distribución de intensidad en la imagen se obtiene multiplicando la función de onda en el plano imagen por su conjugada:

$$I_i = |\psi_i(x, y)|^2 = \psi_i(x, y) \cdot \psi_i(x, y)^* \quad [14]$$

Todos estos efectos están incluidos en el software convencional empleado para el cálculo de imágenes, que en nuestro caso ha sido el MacTempas [9].

### **I. 2.2.3. Espectroscopía de pérdida de energía de electrones (EELS) y microscopía electrónica de transmisión filtrada en energías (EFTEM).**

Los electrones que penetran en un sólido interactúan con sus átomos vía fuerzas electrostáticas (de Coulomb). Como resultado, algunos de los electrones son dispersados elásticamente, la dirección de su momento cambia y en algunos casos transfieren inelásticamente una cantidad apreciable de energía a la muestra. Algunos procesos inelásticos se pueden entender como la excitación de un único electrón a otro

orbital de números cuánticos más elevados, en términos de la teoría de bandas, a un nivel de energía más alto. El electrón primario cede una energía característica de la diferencia de energías entre los niveles. El haz transmitido se puede focalizar en un espectrómetro de alta resolución, que separa los electrones de acuerdo con su energía cinética, y produce un espectro de pérdidas de energía de electrones, que muestra la intensidad dispersada en función de la cantidad de pérdida de energía cinética del electrón rápido [11]. El pico elástico (“zero loss”) representa todos los electrones que se han dispersado sin pérdida de energías, elásticamente y los que han cedido una energía pequeña, excitando fonones, energías demasiado pequeñas para ser detectadas.

El scattering inelástico debido a interacción con electrones con las capas más externas es visible a través de un pico característico de cada elemento químico en el rango de los 5-100 eV. La interacción con capas internas se refleja en pérdidas de energía mayores. Estas excitaciones aparecen en el espectro como bordes de absorción, mas que como picos. La energía del borde corresponde al umbral de ionización. Puesto que las energías de enlace dependen del número atómico de átomo que dispersa, los bordes de ionización presentes en un espectro de pérdidas de energía indican qué elementos químicos están presentes en la muestra. Tanto los picos de baja pérdida como los bordes de ionización tienen una estructura fina que refleja la estructura cristalográfica y de bandas del material.

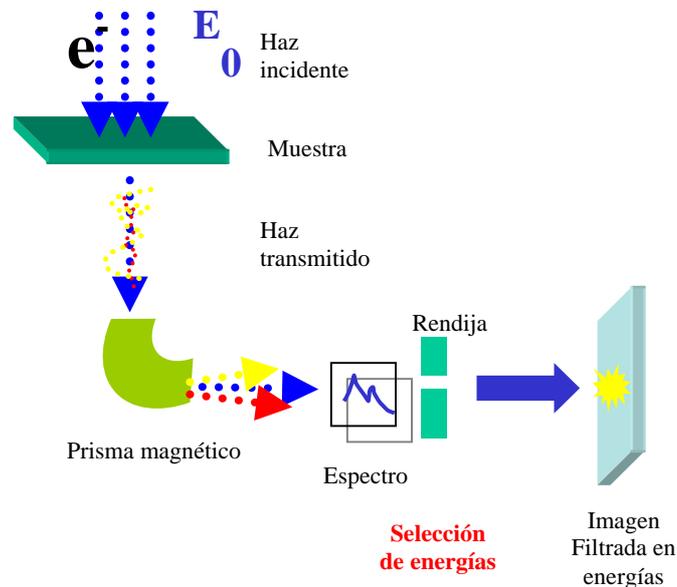


Figura 5: Esquema de funcionamiento del espectrómetro de pérdida de energía de electrones (EELS) y del filtro de energías post columna (GIF) para la obtención de imágenes filtradas.

Un microscopio electrónico con un filtro de energías, como el que se esquematiza en la figura 5, proporciona información sobre la distribución espacial de un elemento seleccionando una pérdida de energía de los electrones característica de las excitaciones típicas de los niveles de dicho elemento. Seleccionando los electrones en una ventana de energías típica del borde deseado de un elemento químico se puede formar una imagen, que muestre la distribución bidimensional del elemento específico (“elemental mapping”). Esta técnica requiere adquirir dos imágenes, una antes y otra después del borde de absorción. Una forma de extraer información cualitativa sobre la distribución espacial del elemento es dividir una imagen, punto a punto, por la otra (“jump-ratio images”) [12-14]. Con esta técnica se eliminan los efectos debidos a variaciones del espesor de la muestra y a la orientación cristalina, por lo que resulta muy adecuada para estudiar la composición química con resolución nanométrica a grandes escalas laterales.

Todas las investigaciones de microscopía electrónica de transmisión filtrada en energías (EFTEM) realizadas sobre muestras en sección transversal, se han llevado a cabo en un microscopio Philips CM200/FEG equipado con un filtro post-columna (Gatan Imaging Filter, GIF) en el National Center for Electron Microscopy-Lawrence Berkeley National Laboratory- Berkeley, CA. En la adquisición de las imágenes se han empleado los bordes de baja energía de Y y Pr, concretamente el Y-M<sub>4,5</sub> (estados electrónicos 3d) y Pr-N<sub>4,5</sub> (estados 4d) a 157 eV y 113 eV de pérdida de energía respectivamente, utilizando la técnica de las dos ventanas (jump ratio images), como se explicará en capítulos posteriores.

#### **I. 2.2.4 Microscopía electrónica de transmisión con barrido (STEM) y Contraste-Z.**

Un microscopio electrónico de transmisión con barrido (STEM) se construye partiendo de un microscopio de transmisión al que se acopla un sistema de bobinas deflectoras, que permiten barrer el haz sobre la superficie de la muestra. Así se obtiene una sonda de electrones muy focalizada que atraviesa la muestra, generando distintas señales se pueden detectar y monitorizar en función de la posición del haz. El STEM es pues un aparato muy versátil que combina la alta resolución de un microscopio convencional con las posibilidades, tanto de formación de imagen como de análisis (microanálisis, espectroscopía, etc.) de un microscopio de barrido.

Un microscopio electrónico de transmisión con barrido (STEM) difiere de uno TEM convencional en que la mayor parte de la óptica actúa sobre el haz antes de que este atraviese la muestra. El diagrama de un STEM se muestra en la figura 5. La trayectoria de los electrones se invierte, y el orden de las lentes también. De esta manera se consigue focalizar mucho el haz de electrones, hasta diámetros del orden de pocos Angstroms ( $2.2-1.6\text{\AA}$ ). Es imprescindible que la fuente de electrones sea capaz de dar una intensidad de corriente elevada en un haz tan fino, ya que para producir un nivel de señal razonable es necesario que el número de electrones dispersados por cada punto de la muestra sea grande, lo que se traduce en la necesidad de emplear filamentos de emisión de campo.

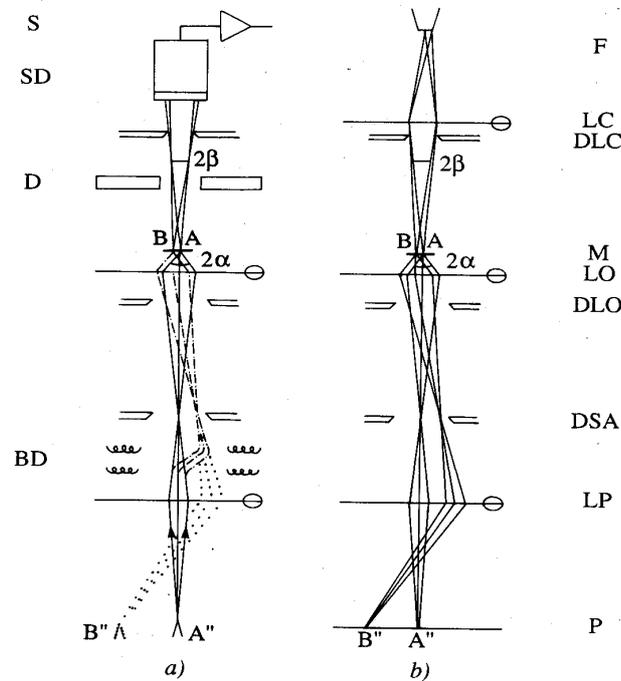


Figura 5: Diagrama de a) Microscopio electrónico de transmisión con barrido, b) microscopio electrónico de transmisión convencional. (F: filamento; LC: lente condensadora; DLC: apertura lente condensadora; M: muestra; LO: lente objetivo; DLO: apertura lente objetivo; DSA: apertura de selección de área; LP: lente proyectora; P: pantalla; BD: bobinas deflectoras; D: detector anular; SD: sistema de detección; S: salida a un amplificador)

La configuración del STEM le da una versatilidad enorme, dados los diferentes tipos de señales que se pueden generar cuando el haz incidente atraviesa la muestra, detectables bajo geometrías convenientes. Valga como ejemplo la técnica de Contraste-Z, mediante un detector anular de campo oscuro geoméricamente grande se detecta la señal de los electrones dispersados a ángulos altos. Estos electrones en su mayoría han sido dispersados elásticamente por los núcleos atómicos (scattering Rutherford), por lo

que llevan información sobre el número atómico  $Z$  del átomo que los dispersó. Con esta señal en un STEM se puede formar una imagen directa de la distribución atómica, en que los átomos pesados aparecerán brillantes, mientras que los ligeros aparecerán más oscuros [10,15]. Este tipo de imágenes proporcionan un contraste directo de la distribución atómica en la red cristalina con una resolución del tamaño del haz, esto es del orden de 2.2-1.6Å, y no precisan de una interpretación posterior.

Todas las observaciones llevadas a cabo durante este trabajo se han realizado en un microscopio STEM con detector anular de campo oscuro operado a 100kV con filamento de emisión de campo, modelo HB501VG, en el laboratorio de Oak Ridge National Lab, Oak Ridge, TN. Este microscopio está equipado con un espectrómetro de pérdida de energía de electrones (PEELS) post columna. con una resolución en energías cercana a los 0.2eV. Ambas técnicas conjugadas constituyen una de las herramientas mas potentes hoy en día para investigar la estructura de bandas de energía a nivel local con alta resolución espacial.

#### **I. 2.2.5. Preparación de muestras para TEM.**

Por los motivos expuestos, las muestras para TEM en sus distintas modalidades deben tener un espesor comparable al recorrido libre medio para dispersión elástica, de manera que sean relativamente transparentes a los electrones, alrededor de los 100Å. La preparación de muestras para TEM requiere técnicas especiales, y es a menudo la parte que lleva más tiempo de todo el proceso. Para película delgada, hay dos geometrías principales: sección plana (con el haz de electrones perpendicular al plano del sustrato, esto es, “desde arriba”) y sección transversal (con el haz paralelo al plano del sustrato y perpendicular a la dirección de crecimiento). Ambos modos se han utilizado en este trabajo, aunque los resultados que mostraremos se refieren a muestras en sección transversal. Este método, en lo que a la preparación de las muestras se refiere, es substancialmente más difícil. Sin embargo, para la caracterización directa de las interfaces y su microestructura es imprescindible.

Las películas se depositaron sobre sustratos de SrTiO<sub>3</sub> (100). Puesto que la diferencia entre las propiedades mecánicas y abrasivas entre película y sustrato es importante, es difícil conseguir una muestra de buena calidad. El proceso a seguir es el representado en la figura 6:

- 1) Se cortan trozos del sustrato, con la película de YBCO depositada, del tamaño apropiado (0.7mm x 2.5 mm). Este corte se realiza con una sierra de diamante, y los cortes resultantes han de limpiarse en ultrasonidos con disolventes orgánicos (acetona, metanol), para eliminar la suciedad superficial.
- 2) Los cortes se pegan con una resina epoxy, enfrentando las superficies del sustrato donde está depositada la película. La capa de resina debe ser lo más delgada posible, y cubrir totalmente la superficie de la película. De esta manera se obtiene un sándwich de aproximadamente 0.75 mm de grosor.
- 3) Adelgazamiento mecánico: En este punto se procede a adelgazar la muestra, con papel de lija de tamaño de grano decreciente, hasta alcanzar un espesor de unas 80-100  $\mu\text{m}$ . Una vez alcanzado este espesor se pule una de las caras del sándwich con pasta de diamante de tamaño de grano decreciente, hasta llegar a 1  $\mu\text{m}$ , hasta conseguir una superficie especular, libre de arañazos.
- 4) Pulido cóncavo: La superficie que no se ha pulido a espejo se adelgaza con una pulidora cóncava (dimpler), hasta que alcanza en la parte más delgada un espesor cercano a 20  $\mu\text{m}$ . La muestra, convenientemente adelgazada se pega sobre una arandela de cobre de 3mm de radio, y unas 30  $\mu\text{m}$  de espesor.
- 5) Adelgazamiento por bombardeo iónico: Por último, se introduce la muestra en un adelgazador iónico. Éste dispone de dos cañones de iones de Ar de baja energía (2-5kV) y bajo ángulo de incidencia (5-10°). Los iones arrancan material de la muestra hasta que la perforan. En este momento las aristas cercanas al agujero muestran buenas playas, zonas extensas y delgadas, excelentes para TEM.

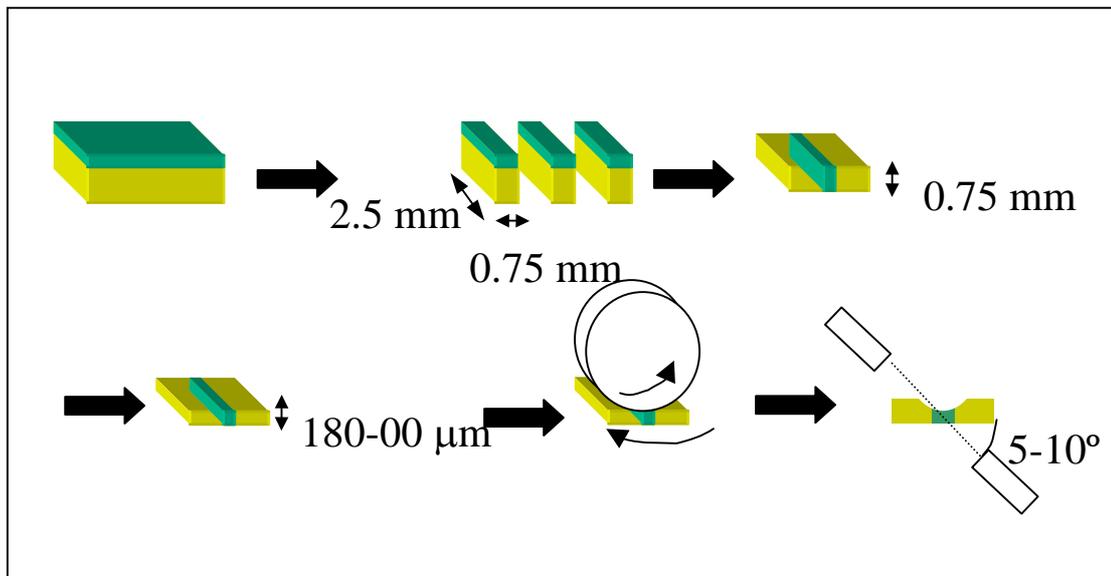


Figura 6. Representación esquemática del proceso de preparación de muestras para TEM.

### **I. 3. Medida de las propiedades de transporte eléctrico.**

#### **I. 3.1. Criostato de ciclo cerrado de He.**

El refrigerador de ciclo cerrado marca *CRYOPHYSICS* mod 22, basa su funcionamiento en la expansión de He gas de alta pureza comprimido según un ciclo de Gifford McMahon. La compresión del helio se realiza mediante un compresor *CTI* modelo 8200, refrigerado por agua que proporciona las 18 atmósferas requeridas. La expansión, a través de capilares, tiene lugar en dos etapas, una de 50 y otra de 8.5 K. La muestra se monta sobre un dedo frío de cobre en contacto térmico con la segunda etapa, y aquél está protegido por una pantalla de radiación en contacto con la primera etapa. El sistema está evacuado mediante una bomba rotatoria con una velocidad de bombeo de 5.6 m<sup>3</sup>/h, hasta una presión de 10 mTorr, aunque luego las superficies frías actúan como criobomba haciendo que el vacío sea al menos dos órdenes de magnitud mejor a bajas temperaturas. La temperatura mínima alcanzable es de 9K, y se alcanza al cabo de unos 90 minutos. El sistema está provisto de un termómetro de diodo de silicio, calibrado para medir entre 10 y 325 K montado en buen contacto térmico con el portamuestras. Se dispone también de otro termómetro de GaAs que se monta junto a la muestra embutido en grasa apiezon (mismo procedimiento para el anclado térmico de la muestra). Una resistencia calefactora de 25  $\Omega$ , que se alimenta mediante un controlador de temperatura *LAKE SHORE* mod 330-11, permite controlar la temperatura de la muestra entre temperatura ambiente y 9 K con una precisión mejor que 0.1 K. El control de temperatura es de tipo PID (proporcional-integral y derivativo) con una opción de autorregulación que facilita la selección automática de los parámetros de control. El sistema está cableado con minicoaxial para medidas de bajo ruido, hasta una serie de pines situados en la vecindad de la muestra. Hay un acceso óptico a la muestra a través de una ventana de zafiro para la realización de medidas bajo iluminación.

#### **I. 3.2 Criostato de He líquido con imán superconductor.**

El criostato que se ha empleado es de la marca OXFORD INSTRUMENTS. Es un criostato de flujo de He gas que requiere la evacuación continua del espacio de la muestra. Tanto la operación del sistema como la medida esta computerizada a través del programa labview. El control del criostato se hace a través del puerto serie mediante la

interfase *ISOBUS* de la casa OXFORD. La medida se hace a través del puerto paralelo mediante una interfase GPIB

El criostato consta de una serie de recintos concéntricos alrededor del eje vertical que pasa por la muestra, que permiten crear vacíos de aislamiento entre ellos, el exterior y el recinto de la bobina, así como un espacio de temperatura variable en el espacio de la muestra. Existen dos camisas de vacío: una para la parte externa (OVC) sobre la que se efectúa un vacío con una presión inferior a  $10^{-5}$  mbar y que sirve para el aislamiento térmico del exterior ( $T=300$  K), y otra para la zona interna (Insert), más próxima al espacio reservado para el portamuestras, sobre el que se efectúa un vacío con una presión del orden de  $10^{-5}$  mbar y que sirve también para el aislamiento térmico. El sistema de vacío está basado en una bomba turbomolecular TURBOVAC 150 CSV que permite alcanzar un vacío del orden de  $10^{-8}$  mbar. La medición de los vacíos se realiza mediante un manómetro tipo TBG 251 tipo penning que permite medir un vacío del orden de  $10^{-7}$  mbar.

El campo magnético se produce mediante una bobina superconductora de OXFORD INSTRUMENTS, con un coeficiente de autoinducción de 26.13 Henrios capaz de alcanzar 8T operando a 4.2 K y 10 T a 2.2 K. La bobina está compuesta de dos conjuntos de solenoides concéntricos, montados separadamente pero formando un bloque único. La sección externa está fabricada con un hilo de NbTi, mientras que la interna lo está con uno de Nb<sub>3</sub>Sn. Ambas secciones están construidas en un bastidor que garantiza su estabilidad física y mecánica bajo las fuerzas de Lorentz que se generan durante su uso. La relación campo magnético/corriente para nuestra bobina es de 0.124 T/A, consiguiéndose en el centro del solenoide una gran homogeneidad en el campo magnético con fluctuaciones menores del 1 por 1000 dentro de una esfera de 1 cm de diámetro centrada en el centro del solenoide. La bobina está alimentada por una fuente de corriente de OXFORD INSTRUMENTS modelo PS 120-10, diseñada para trabajar en cortocircuitos y por tanto válida para la alimentación de bobinas superconductoras. La fuente de corriente proporciona hasta 120 amperios de corriente continua a un voltaje que puede llegar a 6 V, cuando se está aumentando la corriente en la bobina. La intensidad de corriente se mantiene con un alto grado de estabilidad, se puede programar un valor del campo magnético con una resolución de 12.4 G. La bobina está equipada con un interruptor superconductor, que permite cortocircuitar la bobina cuando se desea trabajar en modo persistente. Existen resistencias de protección en serie con diodos de barrera en la bobina para limitar el desarrollo de altos voltajes en el caso

de una rápida conversión del estado superconductor al resistivo (*quench* magnético). Esto permite disipar gran parte de la energía almacenada en el solenoide sobre las resistencias externas y no en la propia bobina, evitando la fusión de los hilos (en estado resistivo) u otros posibles daños.

La regulación de la temperatura se hace mediante el controlador ITC502 de OXFORD INSTRUMENTS. El termómetro que empleamos es un CERNOX 1050 con un rango útil que se extiende desde 1.5 K hasta 300 K y no es sensible al campo magnético por lo menos hasta 10 T. Disponemos de dos calentadores, uno en el vaporizador que regula la temperatura del helio gas a la salida de la válvula de aguja y una resistencia calefactora situada en el portamuestras. La resistencia calefactora puede actuar de acuerdo con las ordenes manuales, dadas por un usuario, o automáticas dadas por el correspondiente programa de control que reside en la memoria del equipo.

La refrigeración de la muestra se realiza mediante la apertura de la válvula de aguja motorizada que tiene debajo, de forma que fluye sobre ella gas a baja temperatura (calentado por una resistencia en el vaporizador). La posibilidad de controlar de manera precisa la apertura de la válvula de aguja ayuda sobremanera al apropiado control térmico del sistema, sobre todo a temperaturas por debajo de 4.2 K.

El portamuestras es una varilla cuyo extremo inferior es un bloque de cobre, al que hemos incorporado un termómetro de resistencia de CERNOX y una resistencia calefactora. Sobre este bloque de cobre podemos situar nuestra muestra perpendicular o paralelamente al campo magnético aplicado en función de las necesidades del experimento. El portamuestras está cableado con cable minicoaxial para medidas IV de bajo ruido.

### **I. 3.3. Métodos de medida.**

#### **I. 3.3.1. Resistencia frente a temperatura**

La medida de las curvas de resistencia frente a temperatura se ha obtenido mediante el método de las cuatro puntas, utilizando corriente continua. En este método se colocan sobre la muestra cuatro contactos eléctricos. Por dos de ellos se introduce la corriente deseada, y a través de los otros dos se mide la caída de potencial provocada dentro de la muestra. De esta manera se puede calcular la resistencia de acuerdo a la ley de Ohm:  $R=V/I$ . Este proceso se repite en cada punto de medida invirtiendo el sentido

de circulación de la corriente, para poder hallar un promedio de los valores de la resistencia y evitar la influencia de efectos termoelectricos en las soldaduras de los contactos. Los contactos se realizan mediante hilos de cobre barnizados de 50  $\mu\text{m}$  soldados con indio. La fuente programable Keithley 224, con capacidad para estabilizar corrientes entre 5 nA y 100 mA, proporciona la intensidad que pasa por la muestra. La medida se controla por un ordenador a través de una entrada IEEE y permite cambios instantáneos en la corriente, inversiones del sentido y limitaciones del voltaje. En cuanto a la lectura del voltaje, se emplea un nanovoltímetro Keithley 181, conectado también a la tarjeta IEEE del ordenador.

Las medidas de resistencia en función de la temperatura con campo magnético aplicado se han realizado en el criostato de helio líquido, mientras que las medidas a campo cero se realizaron utilizando el refrigerador de ciclo cerrado. La conversión de la resistencia,  $R$ , a resistividad,  $\rho$ , se efectúa por métodos diferentes dependiendo de la geometría de la muestra. En las películas fotolitografiadas, puesto que se conoce la geometría del puente, se deduce directamente de la expresión :

$$\rho = R \cdot \frac{S}{l} \quad [15]$$

donde  $S$  es la sección por la que circula la intensidad de corriente  $I$  y  $l$  es la distancia entre los contactos del voltaje. En las muestras que no han sido fotolitografiadas, se emplea el método de *van der Pauw* [16]. Para aplicarlo se necesita la medida de la resistencia en dos configuraciones de contactos y el conocimiento del espesor de la película.

### **I. 3.3.2. Apantallamiento diamagnético.**

Las propiedades superconductoras se han caracterizado asimismo por inductancia mutua [17,18]. A este fin, película y sustrato se sitúan entre dos bobinas perfectamente enfrentadas, en posición tal que el plano de la película quede perpendicular al eje de las bobinas. A la bobina primaria se le aplica una señal correspondiente a un pequeño campo magnético del orden de 1 Oe de frecuencia variable entre 100kHz y 1 MHz, producida por un analizador de impedancias. De esta forma se genera un campo alterno en la muestra y en la bobina secundaria. La señal inducida en la bobina secundaria entre las puertas de tensión del mismo analizador. Las componentes en fase ( $R_s$ ) y en cuadratura ( $L_s$ ) del cociente  $Z$  entre tensión e intensidad se miden en función de la

temperatura. De esta forma la inductancia mutua es tal que  $Z=i\omega M$ , y en ella se refleja la susceptibilidad de la película, siendo  $L_s$  y  $R_s$  proporcionales a  $\chi'$  (apantallamiento diamagnético) y a  $\chi''$  (pérdidas magnéticas) [18]. Al disminuir la temperatura y desarrollarse el estado superconductor, la bobina secundaria ha de detectar la respuesta diamagnética típica de las corrientes superconductoras de apantallamiento que se desarrollarán en el plano de la muestra.

### **I. 3.3.3. Medidas de transporte y densidad de corriente crítica.**

Se define la densidad de corriente crítica superconductoras ( $J_c = I_c/S$ ) como la intensidad máxima de corriente ( $I_c$ ) por unidad de sección transversal,  $S$ , que puede soportar el material superconductor sin pasar al estado normal. En el momento en que el material superconductor transita al estado normal, debido a que se ha alcanzado la densidad de corriente crítica  $J_c$ , es cuando se produce la disipación de energía y se empieza a originar una resistencia al paso de corriente. Los valores de esta magnitud son muy elevados para las películas epitaxiales de YBCO, mayores que  $10^6$  A/cm<sup>2</sup> a la temperatura de 77 K. Por esta razón, es necesario recurrir a la técnica de la fotolitografía, que al reducir la sección que ha de atravesar la corriente evita el problema de conseguir fuentes estabilizadas de corriente que suministren las intensidades de corriente necesarias. Utilizando técnicas de fotolitografía óptica convencional, se definieron puentes de 20 micras de anchura y 250-400 micras de longitud. La solución de ataque fue HCl al 2% o bromoetanol al 3%.

La determinación de  $J_c$  se hace a partir de medidas de las curvas características I-V (voltaje vs intensidad) a temperatura y campo magnético constante. La corriente se inyecta mediante una fuente de corriente programable Keithley 224 y la tensión se mide con el nanovoltímetro Keithley 182. El ordenador hace que la fuente de corriente vaya incrementando la intensidad  $I$  de forma logarítmica, a la vez que se registra el valor de la caída de tensión  $V$ . Con estos datos se construyen las citadas curvas I-V, a partir de las cuales se extrae el valor de la intensidad crítica ( $I_c$ ) imponiendo un criterio para el umbral de campo eléctrico generado debido a la disipación. El criterio impuesto es de 1  $\mu$ V es uno de los utilizados habitualmente en los óxidos superconductores.

#### I. 4. Referencias.

- [1] U. Poppe, N. Klein, U. Dähne, H. Soltner, C. L. Jia, B. Kabius, K. Urban, A. Lubig, K. Chmidt, S. Hensen, S. Orbach, S. Müller, H. Piel, *J. Appl. Phys.* **71**, 5572, (1992).
- [2] A. Guinier. “*X-ray diffraction in crystals, imperfect crystals, and amorphous bodies*”. Dover Publications, (1994).
- [3] N. W. Aschcroft, N. D. Mermin, “*Solid State Physics*” HRW International Editors, Hong Kong (1987).
- [4] D. Kelly, E. Fullerton, J. Santamaría, I.K. Schuller. *Scripta Metallurgica et Materiala* **33** 1603 (1995)
- [5] O.Nakamura, E.E.Fullerton, J.Guimpel, I.K.Schuller. *Appl.Phys.Lett.* **60**, 120(1992)
- [6] P.B. Hirsh, A. Howie, R.B. Nicholson, D.W. Pashley, M.J. Wehlan. “Electron microscopy of thin crystals” Robert E. Krieger Pub. Company. 2<sup>a</sup> ed. Revisada. (1977)
- [7] J.C.H. Spence, “Experimental High Resolution Electron Microscopy”. Clarendon Press. Oxford, 2<sup>a</sup> ed. (1988)
- [8] P. Buseck, J. Cowley, L. Eyring. “High Resolution Transmission Electron Microscopy and associated techniques”. Oxford University Press (1992)
- [9] D.B. Williams, C.B. Carter. “Transmission electron microscopy”. Plenum Press (1996).
- [10] R. González, R. Pareja, C. Ballesteros. “Microscopía electrónica”. Eudema Universidad. (1991).
- [9] Roar Kilaas, NCEM-Lawrence Berkely National Lab Berkeley, CA. U.S.A. [roar@lbl.gov](mailto:roar@lbl.gov).
- [10] K. Ishikuzo, N. Uyeda, *Acta Cryst.* **A33** 740 (1977)
- [11] R.F. Egerton “Electron Energy-Loss Spectroscopy in the Electron Microscope”. Plenum Press, New York (1996).
- [12] O.L. Krivanek, M.K. Kundman, K. Kimoto. *J. Microsc.* **180** 277 (1995)
- [13] W.Groger, F.Hoffer, P.Warbachler, G.Kothleiner. *Microsc.Microanal.* **6**,161 (2000)
- [14] O. L. Krivanek, A. J. Gubbens, M. K. Kundmann, G. C. Carpenter, in *Proc. 51<sup>st</sup> Annual Meeting Microsc. Soc. Am.*, eds. G. W. Bailey & C. L. Rieder (San Francisco Press, San Francisco) (1993) 586.
- [15] S.J. Pennycook, P.D. Nellist. “Impact of electron and Scanning Probe Microscopy on Materials Research” pp 161-207. Kluwer Academic Publishers (Holanda, 1999)
- [16] L. J. Van der Pauw, *Phillips Research Reports*, **13**, 1, (1958).
- [17] R.B. Goldfarb, M. Leental, C. A. Thompson. *Magnetic susceptibility of superconductors and other spin systems*. Proceedings of the Office of Naval Research Workshop. NY, USA 1991, xx+606, pp 49-89
- [18] R.B. Flippen, *Phys. Rev. B* **45** 12498 (1992)

## Capítulo II.

# CRECIMIENTO Y CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS DE $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$

Hasta la fecha, se ha dedicado una gran cantidad de trabajo tanto teórico como experimental al estudio de los compuestos superconductores de alta temperatura crítica de transición (HTCS) en película delgada. El crecimiento epitaxial de estos óxidos requiere un diseño específico del proceso de síntesis para obtener unas propiedades superconductoras óptimas. Puesto que los materiales HTCS son óxidos multicatiónicos con estructuras cristalinas complejas, el crecimiento de películas con baja concentración de defectos precisa de un estricto control del proceso de deposición. Incluso con la composición catiónica correcta, y dado que las propiedades electrónicas de los cupratos superconductores son directamente dependientes de la estequiometría de oxígeno, la formación de una fase específica requiere una optimización de la temperatura y la presión parcial de la especie oxidante. La pulverización catódica de alta presión en atmósfera de oxígeno es una técnica adecuada para crecer películas de superconductores de alta temperatura con buena calidad estructural y propiedades superconductoras óptimas.

### II. 1. Estructura cristalina del $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ .

El  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  (YBCO) tiene una celda unidad ortorrómbica, correspondiente al grupo espacial Pmmm, con unos parámetros de red  $a=3.823\text{Å}$ ,  $b= 3.886\text{Å}$ ,  $c= 11.676\text{Å}$ . La celda unidad es compleja, como puede observarse en la figura 1. Las posiciones de los distintos iones dentro de la celda, refinados por difracción de rayos x [1] y de neutrones [2] se describen en la tabla I.

Como se puede ver en la figura 1, la celda está formada por tres bloques de tipo perovskita. En el centro de la celda se encuentra la tierra rara, el Y. La tierra rara está

entre dos planos compuestos de Cu y O, a los que nos referiremos en adelante como planos de  $\text{CuO}_2$ . A continuación se encuentra un plano de Ba y O (oxígeno en la posición apical del octaedro centrado en el ión Cu1) y por último, a lo largo de la dirección  $b$ , las llamadas cadenas de CuO. Es común que haya deficiencias de oxígeno a lo largo de estas cadenas, por lo que la estequiometría de oxígeno en este compuesto no es un número entero, sino que puede variar entre 6 y 7.

Ión	x	y	z	ocupación	Debye-Waller
Y	0.5000	0.5000	0.5000	1.0000	0.0049
Ba	0.5000	0.5000	0.1843	1.0000	0.0064
Cu1	0.0000	0.0000	0.0000	1.0000	0.0051
Cu2	0.0000	0.0000	0.3556	1.0000	0.0052
O1	0.0000	0.5000	0.0000	0.9100	0.0112
O2	0.5000	0.0000	0.3779	1.0000	0.0062
O3	0.0000	0.5000	0.3790	1.0000	0.0064
O4	0.0000	0.0000	0.1590	1.0000	0.0075

Tabla I: Posiciones de los distintos iones dentro de la celda unidad del YBCO, de acuerdo a las referencias 1 y 2.

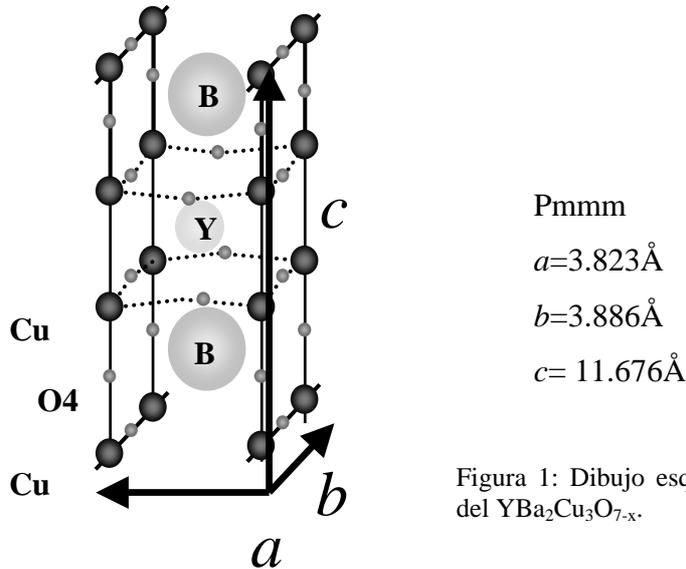


Figura 1: Dibujo esquemático de la celda unidad del  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ .

La tierra rara puede sustituirse por otras, como Gd, Sm, Eu dando lugar a otros superconductores de alta temperatura, y también por Pr. El  $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  (PBCO) no es superconductor, aunque algunos autores han encontrado superconductividad en este compuesto, favorecida por altas presiones, en fases con el parámetro  $c$  inusualmente extendido [3]. Los parámetros de red del PBCO en volumen son un 1% mayores que los del YBCO, y son:  $a=3.846\text{Å}$ ,  $b=3.923\text{Å}$  y  $c=11.717\text{Å}$ .

## II. 2. Crecimiento de las películas delgadas.

Todas las muestras estudiadas a lo largo de este trabajo se han crecido en el sistema de pulverización catódica descrito en el capítulo anterior, en atmósfera de oxígeno puro y sobre substratos monocristalinos pulidos de  $\text{SrTiO}_3$  (STO) con orientación (100), con un parámetro de red en el plano de  $3.905 \text{ \AA}$ . La presión de oxígeno que se ha utilizado durante el crecimiento es del orden de  $3.4 \text{ mbar}$ , y la temperatura del substrato se ha mantenido en  $900^\circ\text{C}$ . Tras el crecimiento, las películas se recocieron durante una hora a  $550^\circ\text{C}$  en oxígeno puro, a una presión de  $1000 \text{ mbar}$  para conseguir una correcta oxigenación [4].

## II. 3. Películas de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ .

### II. 3.1. Caracterización estructural: difracción de rayos-x.

Para asegurar la buena calidad estructural de las películas es necesaria una caracterización estructural precisa. Ésta se ha realizado empleando la técnica de difracción de rayos-x, que proporciona información estructural a escala atómica. A modo de ejemplo en la figura 2(a) se muestra un diagrama de difracción de rayos-x típico de una película de YBCO crecida sobre STO, con un espesor de  $1000 \text{ \AA}$ . Se aprecian las reflexiones (00l), junto con las correspondientes al substrato y fases secundarias de óxido de cobre. De acuerdo con la ley de Bragg las reflexiones de la figura 2(a) se corresponden con la familia de planos (00l) del YBCO, de constante de red igual a  $11.66 \text{ \AA}$ . La longitud de coherencia estructural de las películas, estimada de la anchura de los picos mediante la fórmula de Scherrer resulta del orden del espesor de la película. Las curvas de basculamiento alrededor de la reflexión (005) como la que se muestra en la figura 2(b) tienen una anchura a media altura inferior a  $0.2^\circ$ , denotando un bajo grado de mosaicidad en las películas. Estos resultados indican un excelente grado de alineamiento en la dirección del eje-*c* de las películas.

Para estudiar también el ordenamiento en el plano *ab* se han realizado barridos polares en  $\Phi$  alrededor el orden de difracción (102) del YBCO, ya que no hay picos de difracción correspondientes al substrato para la misma reflexión. Las figuras polares muestran cuatro picos bien definidos a  $90^\circ$ , y no permiten resolver los parámetros *a* y *b* (ver figura 3). En vista de los resultados, que muestran anchuras en las distribuciones

que quedan dentro de la resolución del difractómetro, tanto para el alineamiento del eje  $c$  como en el plano  $ab$ , se puede asumir el carácter epitaxial de las películas.

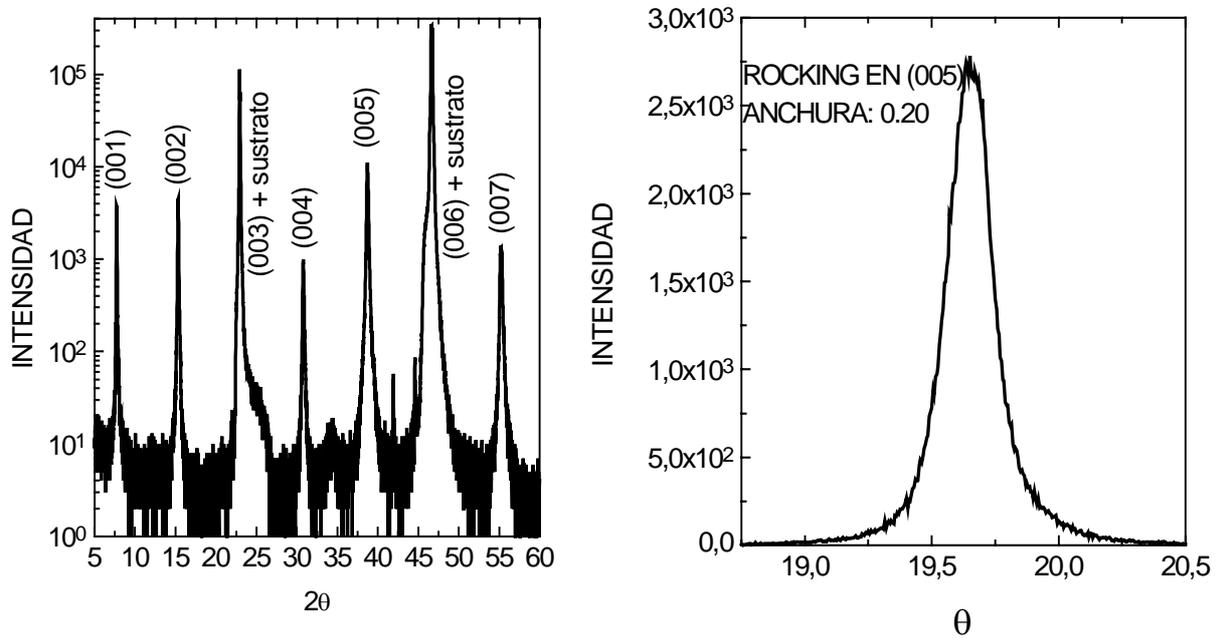


Figura 2: (a) Espectro de rayos-x de una película de YBCO de espesor igual a  $1000\text{\AA}$  crecida sobre STO. Sólo se aprecian reflexiones del tipo (00l). Los picos correspondientes al sustrato se han marcado por claridad. (b) Curva de basculamiento alrededor del pico (005) para una película de YBCO típica. La anchura a media altura es de  $0.2^\circ$ , denotando una mosaicidad muy baja.

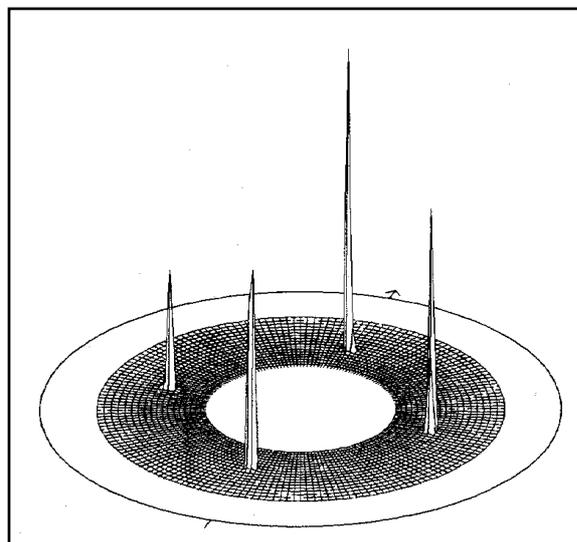


Figura 3: Figuras polares a partir de un barrido en  $\Phi$  alrededor de la reflexión (102). Nótese la diferencia de  $90^\circ$  en el ángulo acimutal entre picos vecinos.

Los diagramas de ángulo bajo presentan oscilaciones de espesor finito, originadas por las reflexiones en la superficie de la película y en la interfase película-

substrato. Dichas oscilaciones desaparecerían gradualmente si estas dos superficies presentasen un grado creciente de rugosidad [5]. Este amortiguamiento es especialmente sensible a la rugosidad superficial de la película, dado que el cambio de índice de refracción es más pronunciado en esta interfase que en la interfase película-substrato. En la figura 4 se puede observar el espectro de ángulo bajo de una de película de YBCO de espesor igual a  $170 \text{ \AA}$ . La película muestra oscilaciones de espesor hasta el primer pico de Bragg y por encima de éste, denotando una planitud superficial del orden de una celda unidad sobre largas distancias laterales, del orden de la longitud de coherencia estructural.

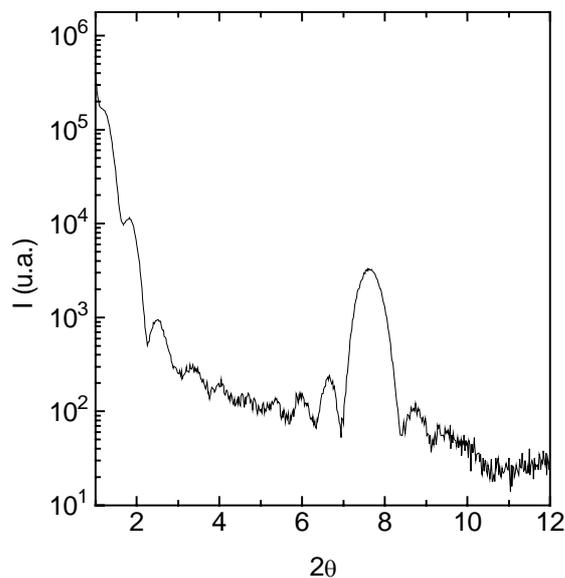


Figura 4: Espectro de ángulo bajo para una película de YBCO de  $170 \text{ \AA}$  de espesor.

## II. 3.2 Caracterización eléctrica.

### II. 3.2.1. Resistencia frente a Temperatura

Las películas de YBCO muestran excelentes características superconductoras, como cabría esperar de muestras de gran calidad estructural. Como se puede observar por ejemplo en la figura 6 para una muestra de  $1000 \text{ \AA}$  de espesor, el comportamiento es metálico en el estado normal, con una resistividad residual baja (resistividad a  $T = 0\text{K}$ ). La transición superconductor tiene una anchura inferior a un grado, y una temperatura crítica medida en el cero de resistencia de  $90 \text{ K}$ .

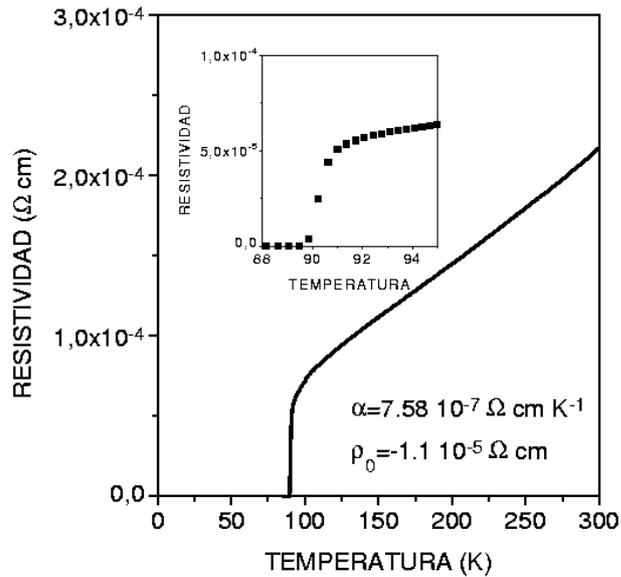


Figura 6: Resistividad frente a temperatura para una película de YBCO de  $1000\text{\AA}$  de espesor. Nótese la pequeña anchura de la transición.

### II. 3.2.2. Apantallamiento diamagnético.

En la figura 7 se muestra una medida de inductancia mutua (apantallamiento diamagnético) de una película de YBCO de  $500\text{\AA}$  realizada con la técnica de bobinas [6,7]. La temperatura crítica es de  $89.9\text{K}$ , y anchura del pico de pérdidas es solo de  $0.15\text{K}$ , lo que indica una perfecta conexión de los planos de  $\text{CuO}_2$  por donde circulan las corrientes de apantallamiento. Obsérvese que los valores de la temperatura coinciden dentro del margen de error ( $\pm 1\text{K}$ ) con los obtenidos al medir el cero de resistencia.

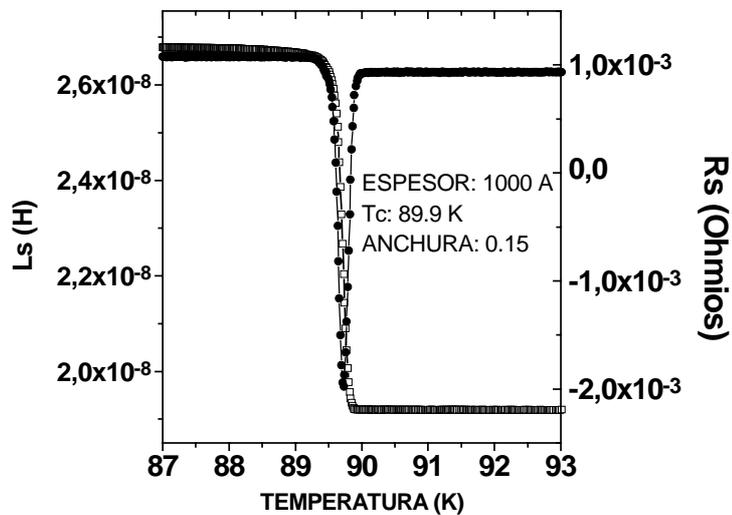


Figura 7: Respuesta de inductancia mutua de una película de YBCO. Cuadrados: Apantallamiento diamagnético. Círculos: Pico característico de las pérdidas magnéticas.

## II. 4. Crecimiento de películas muy delgadas de YBCO.

Un requisito imprescindible para la asegurar producción de películas de alta calidad es poder crecer epitaxialmente espesores comparables al tamaño de la celda unidad con buena calidad estructural y buenas propiedades físicas. A este fin se han crecido una serie de películas ultradelgadas de YBCO, disminuyendo el espesor de las mismas desde los 100 Å hasta unas pocas celdas unidad, y se han caracterizado estructural y eléctricamente.

### II. 4.1. Caracterización de las películas.

El análisis de los diagramas de difracción de XRD de películas tan delgadas presenta algunos problemas, como se puede comprobar en las figuras 8(a) y 8(b). En la figura 8(a) se muestran los espectros de ángulo alto correspondientes a una serie de muestras de espesor igual a 160, 95, 75 y 60 Å respectivamente. Los espesores se han calibrado de acuerdo a las posiciones de las oscilaciones de espesor [5]. La disminución gradual del espesor conlleva tanto un ensanchamiento de los picos de difracción como una disminución de sus intensidades y, en general, un espectro más pobre lo que hace difícil un análisis cuantitativo. Por debajo de espesores de 40 Å (unas 3 celdas unidad) no se observa textura cristalina en las películas. Los diagramas de ángulo bajo, como los que aparecen en la figura 8(b) presentan oscilaciones de espesor finito, denotando una excelente planitud de las muestras, aunque presentan el mismo problema para las películas más delgadas. Es notable la desaparición gradual de dichas oscilaciones al aumentar el espesor de la película, síntoma inequívoco de la aparición de cierto grado de rugosidad superficial, dado que el cambio de índice de refracción es más pronunciado en esta interfase que en la interfase película-substrato.

Estas muestras son plenamente superconductoras, véase en la figura 9 las correspondientes curvas de resistividad frente a temperatura. Al disminuir el espesor de la capa, la resistividad en el estado normal aumenta considerablemente, a la vez que la temperatura crítica disminuye y la anchura de la transición aumenta. Hay que apuntar que al analizar dichas propiedades se ha descartado una degradación superficial de las muestras, ya que para poder realizar estas medidas las películas ultradelgadas se han pasivado con una capa de YBCO amorfo de aproximadamente 200 Å, depositado *in situ*

a temperatura ambiente. En caso contrario la superficie en contacto con la atmósfera se degrada rápidamente, a la vez que sus propiedades.

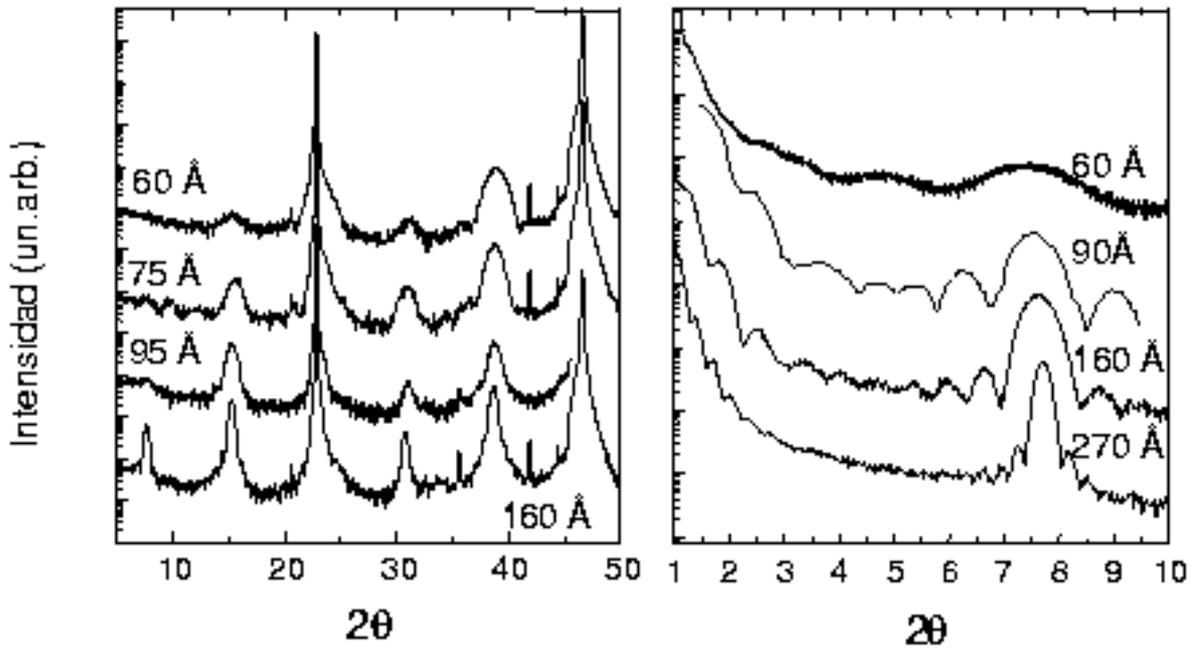


Figura 8: Difractogramas de ángulo alto (a) y bajo (b) de una serie de películas con espesores decrecientes. Los órdenes de difracción correspondientes al ángulo alto se ensanchan a la vez que su intensidad disminuye.

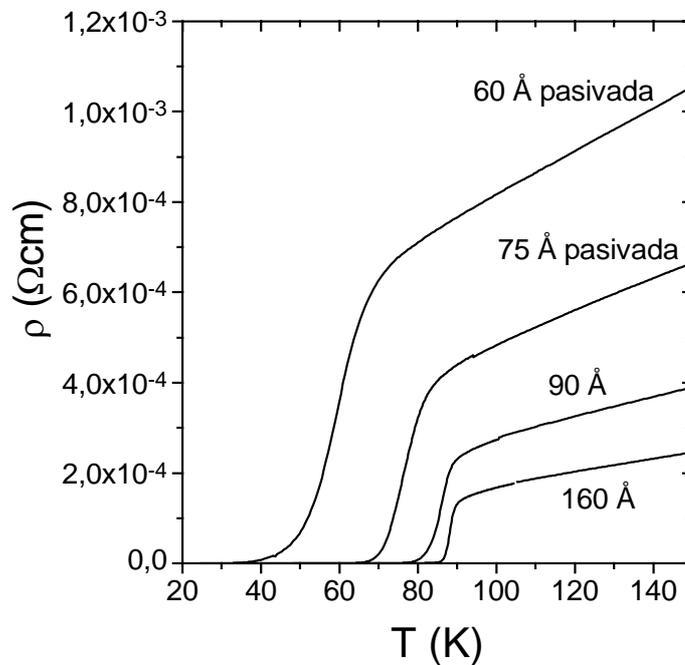


Figura 9: Características de resistividad frente a temperatura para la serie de películas ultradelgadas.

## II. 4.2 Indicios de tensión epitaxial.

El análisis estructural y eléctrico de las películas con espesores decrecientes demuestra que la disminución del espesor conlleva una disminución paralela de la temperatura crítica de transición y también del parámetro de red,  $c$ , como se muestra en las figuras 10(a) y 10(b). A primera vista, parece haber una correlación cualitativa entre estos cambios estructurales y la disminución paulatina de la temperatura crítica [8]. En lo que a la disminución del eje  $c$  se refiere, es notable que la dependencia con el espesor se ajusta a una ley inversamente proporcional al mismo, comportamiento típico de un sistema bajo tensión epitaxial. El desacoplo de parámetros de red entre el YBCO y el sustrato es del 2% a lo largo de la dirección  $a$  y del 0.5% a lo largo del eje  $-b$ . De esta forma, capas delgadas de YBCO depositadas sobre el sustrato tenderán a extender sus parámetros de red en el plano para acoplarse al sustrato y así, minimizar la energía interfacial. Al aumentar el grosor de la capa depositada, la energía elástica acumulada en la red crece, de forma que se alcanza un *espesor crítico* para el que es energéticamente favorable que la estructura se relaje a sus propias constantes de red, introduciendo defectos estructurales. El comportamiento que se observa en la figura 10(a) es coherente con la descripción anterior, aunque no se pueden sacar conclusiones fiables, dada la amplitud de las barras de error para los parámetros más cortos, esto es, las películas más delgadas. Estas barras de error son tan amplias debido a la pérdida progresiva de detalle que se observa en los diagramas de rayos-x.

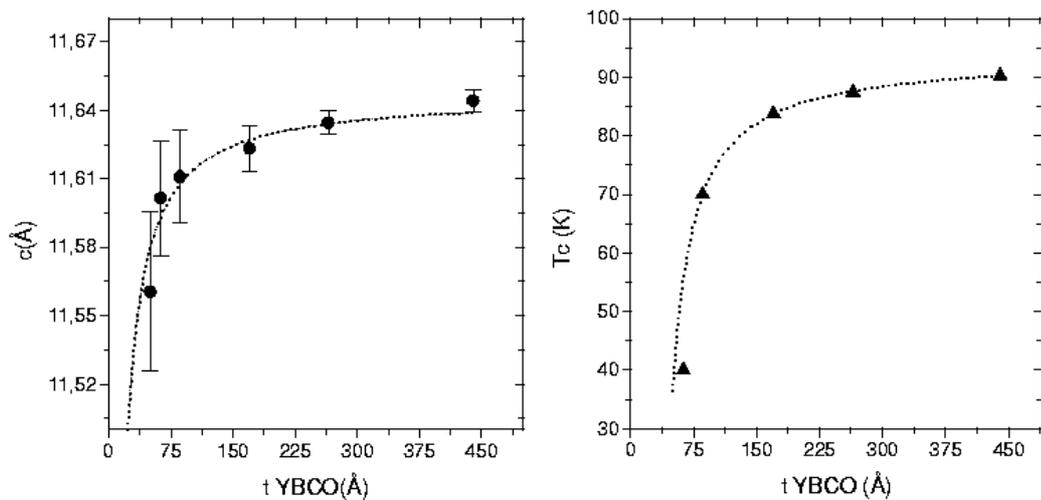


Figura 10: (a) Dependencia del parámetro de red  $c$  con el espesor de la capa para películas muy delgadas de YBCO. (b) Disminución de la temperatura crítica con el espesor de las mismas.

## II. 5. Análisis de la rugosidad superficial: Microscopía de fuerzas atómicas.

El amortiguamiento en las oscilaciones de espesor observado en la figura 10(b) para las películas más gruesas de YBCO es debido a la presencia de rugosidad superficial. Por este motivo se optó por estudiar la topografía superficial de las muestras por microscopía de fuerzas atómicas (AFM). Estas observaciones se realizaron en un microscopio Nanoscopio III de Digital Instruments con punta de nitruro de silicio. Mediante esta técnica se comprueba que películas delgadas de YBCO con espesor inferior a  $200\text{\AA}$  presentan superficies con planitud mejor que una celda unidad en áreas de barrido del orden de las  $\mu\text{m}^2$ . En cambio, para espesores mayores, la rugosidad superficial aumenta en buen acuerdo con los resultados de rayos-x. Para una película de  $400\text{\AA}$  se observan mosaicos de pirámides típicas del primer estadio de un crecimiento tridimensional alrededor de dislocaciones helicoidales, como se puede ver en la figura 11(a), con escalones de altura igual a una celda unidad y dimensiones laterales del orden de  $500\text{\AA}$ . Al aumentar el espesor de las películas, la rugosidad superficial aumenta, observándose pirámides de mayores dimensiones, como se observa en la figura 11(b) donde se muestra la superficie de una película de  $1000\text{\AA}$ .

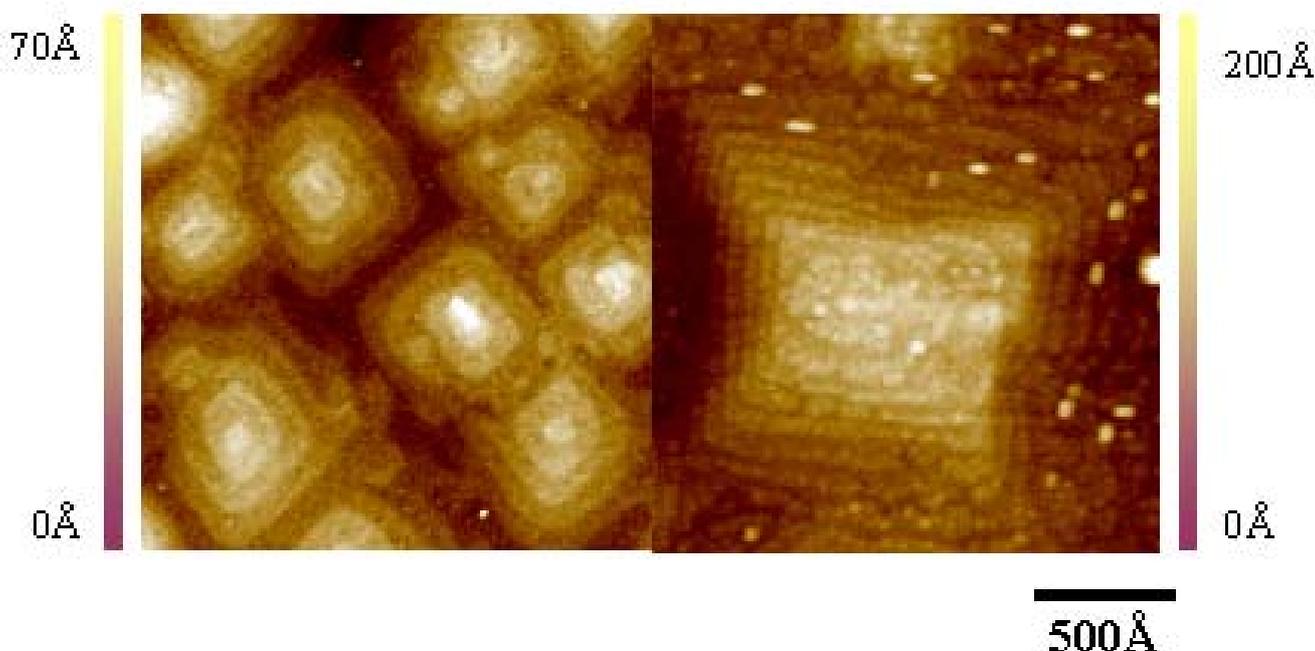


Figura 11: Imágenes de la topografía superficial de una película de YBCO de espesor  $400\text{\AA}$  (a) y de otra de  $1000\text{\AA}$  (b).

## II. 6. Conclusiones.

A lo largo de este capítulo se ha mostrado cómo mediante pulverización catódica de alta presión de oxígeno se pueden crecer películas delgadas de YBCO con buena calidad estructural. Se han producido películas de YBCO de espesor de 1000 Å con propiedades superconductoras excelentes: las curvas de resistividad frente a temperatura muestran transiciones muy estrechas con temperaturas críticas de 90K, y las medidas de susceptibilidad muestran el apantallamiento diamagnético característico del estado superconductor a la misma temperatura crítica y con anchuras de transición del orden de 0.15K. La caracterización estructural de estas muestras por difracción de rayos x confirman la calidad estructural de las mismas.

El control del crecimiento alcanzado permite obtener con éxito capas de grosor igual a unas pocas celdas unidad, con propiedades superconductoras deprimidas y buena integridad estructural. El análisis de estas películas desvela indicios estructurales típicos de películas epitaxialmente tensionadas, debido al desacoplo en los parámetros de red en el plano entre película y sustrato. Mientras que las películas ultradelgadas muestran parámetros de red ligeramente comprimidos al lo largo del eje-c, al aumentar el espesor se observa una relajación de los mismos al mismo tiempo que se recuperan las propiedades superconductoras óptimas. Por otra parte, la difracción de ángulo bajo muestra que, mientras las películas más delgadas exhiben planitud superficial del orden de una celda unidad, esta característica se pierde al aumentar el espesor de la capa, debido a la aparición de cierta rugosidad superficial.

Imágenes de microscopía de fuerzas atómicas confirman una topografía superficial plana para espesores pequeños, y un crecimiento rugoso alrededor de dislocaciones helicoidales para estadios posteriores. Cabe preguntarse si este comportamiento se debe a un cambio en el mecanismo de crecimiento, de bidimensional para espesores pequeños a tridimensional para espesores mayores, y/o si este cambio está relacionado con la relajación de la tensión epitaxial acumulada durante los primeros estadios del crecimiento de las capas delgadas.

## II. 7. Referencias.

- [1] M. Francois, A. Junod, K. Yvon, A.W. Hewat, J. J. Capponi, P. Strobel, M. Marezio, P. Fischer. *Solid State Comm.* **66** 1117 (1988)
- [2] J. D. Jorgensen, S. Pei, P. Lightfoot, D.G. Hinks, B.W. Veal, B. Dabrowski, A.P. Paulikas, R. Kleb, *Physica C* **171**, 93 (1990)
- [3] Z. Zou, J. Ye, K. Ota, Y. Nishiara, *Phys. Rev. Lett.* **80** 1074 (1998)
- [4] H. S. Kwok, Q. Y. Ying. *Physica C* **177** 122 (1991)
- [5] O. Nakamura, E.E. Fullerton, J. Guimpel, I.K. Schuller. *Appl. Phys. Lett.* **60**, 120 (1992)
- [6] R.B. Goldfarb, M. Lelental, C. A. Thompson. *Magnetic susceptibility of superconductors and other spin systems*. Proceedings of the Office of Naval Research Workshop. NY, USA 1991, xx+606, pp 49-89
- [7] R.B. Flippen, *Phys. Rev. B* **45** 12498 (1992)
- [8] H. Y. Zhai, W. K. Wu. *Appl. Phys. Lett.* **76** 3469 (2000)

## Capítulo III.

# PELÍCULAS SUPERCONDUCTORAS ULTRADELGADAS: TRICAPAS DE $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}/\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}/\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$

El estudio de la superconductividad en películas delgadas es especialmente interesante al disminuir el espesor de las capas hasta llegar a obtener películas ultradelgadas, con espesores correspondientes a muy pocas celdas unidad. Se trata de un problema ampliamente debatido en la literatura, no solo en cuanto a la capacidad de crecer capas de estas características, sino en lo que se refiere a su caracterización, demostrando su integridad estructural [1-3]. Las propiedades superconductoras de estas capas ultradelgadas, con todos los fenómenos parejos, como dimensionalidad, etc, han sido objeto de un profundo análisis. En este capítulo se describe el proceso de producción y caracterización de capas superconductoras de espesores pequeños, hasta una sola celda unidad. Para preservar la calidad estructural de la capa ultradelgada ha sido necesario crecer las películas de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  (YBCO) entre capas de  $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  (PBCO), un óxido isoestructural que no exhibe propiedades superconductoras, obteniéndose pues tricapas de PBCO/YBCO/PBCO.

### III. 1. Calibración de los ritmos de crecimiento.

Para controlar el crecimiento con la precisión necesaria hay calibrar con cuidado las velocidades de crecimiento para ambos óxidos. Éstas se han calculado midiendo el grosor de capas delgadas a partir de los diagramas de ángulo bajo para distintos tiempos de crecimiento. El espesor medido presenta una relación lineal con el tiempo, como puede observarse en la figura 1 para el YBCO, de forma que se puede calcular precisamente la velocidad de crecimiento (la pendiente de la recta). Para el YBCO es de  $0.13 \text{ \AA/s}$ , lo que implica un ritmo de crecimiento lento, bajo las condiciones de nuestro sistema experimental. El mismo cálculo para el PBCO, pulverizado por RF en las

mismas condiciones de presión y temperatura, arroja una velocidad de crecimiento menor, de unos  $0.08 \text{ \AA/s}$ . En estas condiciones es posible crecer películas de espesor mínimo, controlando de manera muy precisa su composición nominal.

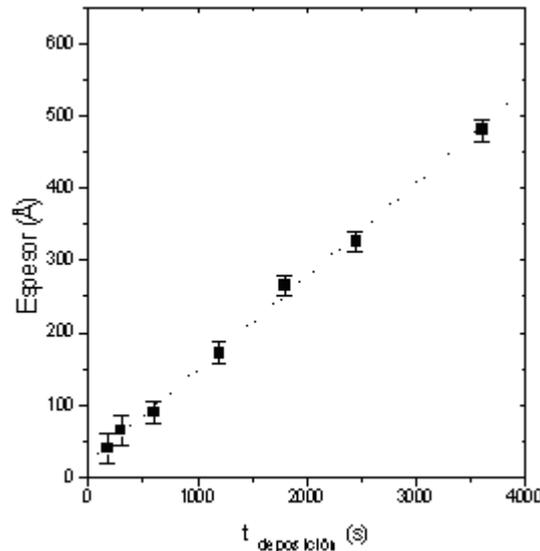


Figura 1: Espesor de las películas en función del tiempo de crecimiento. La línea de puntos se corresponde con un ajuste lineal.

### III. 2. Tricapas de $[\text{PBCO}_{10 \text{ c. u.}}/\text{YBCO}_{n \text{ c. u.}}/\text{PBCO}_{10 \text{ c. u.}}]$

Las películas ultradelgadas de YBCO se han crecido en estructuras de tipo tricapa. Sobre una capa de PBCO de 10 celdas unidad, se ha depositado la capa de espesor deseado de YBCO (disminuyéndolo paulatinamente desde 5 hasta 1 celdas unidad). Tras depositar el YBCO se recubre con otra capa de PBCO idéntica a la primera, a modo de pasivado. Así, la serie estudiada corresponde con composiciones nominales de  $[\text{PBCO}_{10 \text{ c. u.}}/\text{YBCO}_{n \text{ c. u.}}/\text{PBCO}_{10 \text{ c. u.}}]$ , para  $n = 5, 3, 2, 1$  celdas unidad de YBCO.

### III. 3. Caracterización estructural.

#### III. 3.1. Difracción de ángulo bajo.

La figura 2(a) muestra un dibujo esquemático correspondiente a la difracción de ángulo bajo en una película simple. En este caso las superficies que provocan el fenómeno son simplemente la interfase sustrato película y la superficie película-aire.

El espectro que se muestra en la figura 2(b) corresponde a una película delgada de PBCO de 175Å de espesor sin rugosidad alguna.

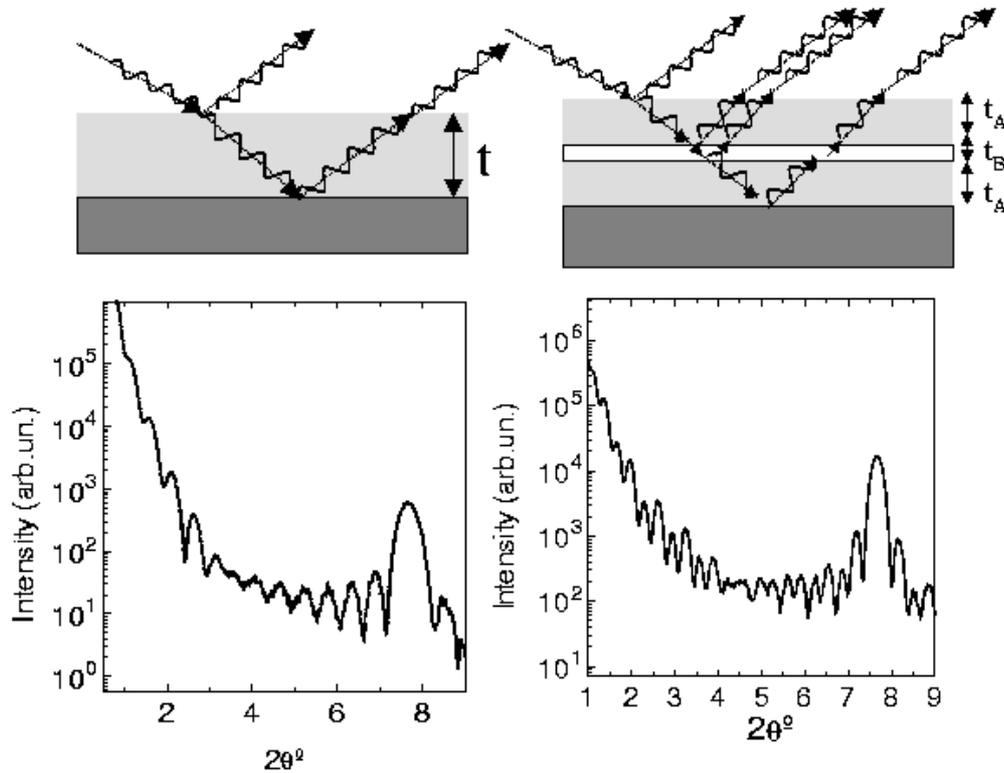


Figura 2: (a) Diagrama esquemático mostrando la reflexión de la radiación incidente en las superficies sustrato-película y película-aire, que da lugar al espectro de ángulo bajo para una película sencilla, tal como se muestra en (b) para una película de PBCO de 170Å de espesor. (c) Situación análoga en el caso de una tricapa, para la que la capa intermedia cuyo espesor es  $t_b$ , por delgada que sea, introduce un factor de fase adicional en la interferencia de los haces reflejados en la superficie y en la interfase película-sustrato. Como resultado se obtiene una modulación superpuesta en el perfil de intensidades de las oscilaciones de espesor finito, como se puede observar en (d) para una tricapa de composición [PBCO<sub>10 u.c.</sub>/YBCO<sub>1 u.c.</sub>/PBCO<sub>10 u.c.</sub>].

La presencia de oscilaciones de espesor finito indica que la superficie del PBCO es bien plana. La figura 2(c) muestra el diagrama análogo para una tricapa, algo más complejo. Las dos capas superior e inferior de PBCO, del mismo grosor igual a  $t_a$ , se hayan separadas verticalmente por una distancia igual al espesor de la capa intermedia de YBCO ( $t_b$ ). Al incidir el haz de rayos-x, la capa intermedia define dos nuevas interfases, en las que se darán fenómenos de refracción y reflexión a considerar en el análisis del espectro. Las reflexiones en las interfases YBCO-PBCO, junto con el cambio en el camino recorrido por los haces, introducen un nuevo factor de fase, determinante en la interferencia de los haces reflejados en las distintas interfases. El patrón reflectividad total de la película se modifica, como se observa en la figura 2(d) para una tricapa de composición nominal [PBCO<sub>10 u.c.</sub>/YBCO<sub>1 u.c.</sub>/PBCO<sub>10 u.c.</sub>]. En

consecuencia, en el perfil de intensidades de dichos picos se observa una modulación superpuesta.

De acuerdo con la descripción anterior el perfil de intensidades depende del espesor de YBCO, que es la separación física entre las capas de PBCO, incluso para una capa de una celda unidad de espesor ( $n=1$ ). La modulación introducida por la capa de YBCO sólo aparecerá si la capa de YBCO ha crecido coherentemente sobre distancias laterales grandes, con una integridad estructural muy buena, y las interfaces entre YBCO y PBCO también son planas. El espectro de la tricapa con mayor contenido de YBCO, la muestra [PBCO<sub>10</sub> c. u./YBCO<sub>5</sub> c. u./PBCO<sub>10</sub> c. u.], se deteriora y muestra cierto amortiguamiento de las oscilaciones en la región en que confluyen los picos de ángulo bajo y los correspondientes al primer pico de Bragg, o de ángulo alto, esto es, entre 4° y 5.5°. Esto indica la aparición de cierta rugosidad entre el YBCO y el PBCO.

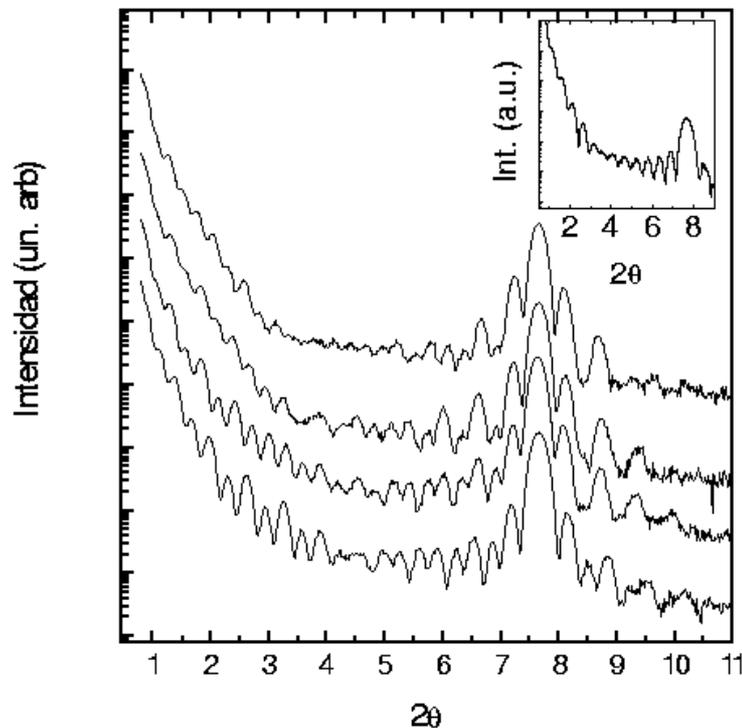


Figura 3: Espectros de ángulo bajo para una serie de tricapas de composición nominal [PBCO<sub>10</sub> c. u./YBCO<sub>n</sub> c. u./PBCO<sub>10</sub> c. u.], con  $n=1, 2, 3, 5$  celdas unidad de YBCO de abajo a arriba, respectivamente. El inset muestra el espectro de ángulo bajo de una película de PBCO de espesor 170Å, para comparación.

En la figura 3 se muestra un conjunto de espectros de ángulo bajo para esta serie de muestras (de arriba abajo  $n= 5, 3, 2, 1$  celdas de YBCO). En toda la región de bajo ángulo, por debajo del primer pico de Bragg, y también alrededor de este último, se pueden observar oscilaciones de espesor finito. Esto, una vez más, indica que la

planitud de las películas es del orden de una celda unidad sobre distancias laterales del orden de la longitud de coherencia estructural.

### III. 3.2 Refinamiento estructural. Crecimiento coherente de una celda unidad sobre largas distancias laterales.

La modulación superpuesta en las intensidades de los picos de espesor finito permitir extraer información cuantitativa de los diagramas de difracción. A este fin es necesario un modelo estructural conveniente, que refleje los espesores de las distintas capas, sus densidades de carga electrónica (el índice de refracción para los rayos-x es proporcional a éstas [4] ), y parámetros que reflejen la rugosidad causante de la desaparición de las oscilaciones de espesor, esto es, rugosidad superficial, en las interfases YBCO-PBCO y en la superficie de la película. Según los valores de los distintos parámetros en el modelo se pueden simular los diagramas de rayos-x, y ajustar este cálculo teórico a los datos experimentales, para obtener por comparación los valores reales de los parámetros estructurales. Para realizar este refinamiento se ha utilizado el software SUPREX PC [5], que realiza un ajuste  $\chi^2$  punto a punto entre los cuadrados de las intensidades medida y calculada, de acuerdo a un algoritmo de tipo Levenberg-Marquardt. Para asegurar la convergencia del algoritmo a un mínimo en el complejo espacio de soluciones es necesario confirmar que el  $\chi^2$  se haya en un mínimo común para todos los valores finales de los parámetros del refinamiento.

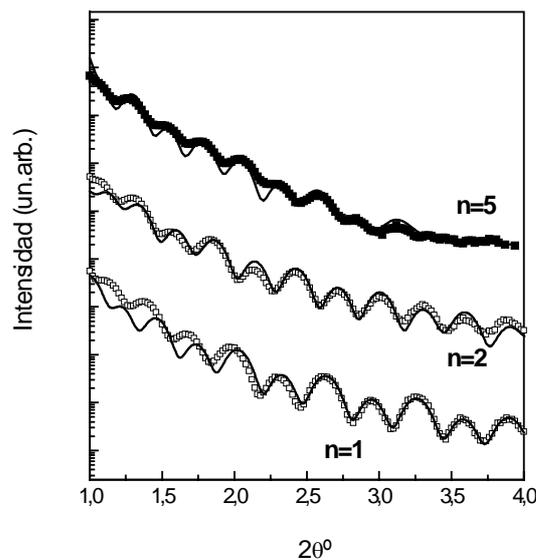


Figura 4: Datos experimentales (cuadrados) junto con la simulación teórica (línea superpuesta) para tres tricapas [PBCO<sub>10 c. u.</sub>/YBCO<sub>n c. u.</sub>/PBCO<sub>10 c. u.</sub>] con  $n=1$ ,  $n=2$  y  $n=5$ .

En la figura 4 se muestran los espectros experimentales junto con la curva del refinamiento para las varias de estas tricapas: (a) [PBCO<sub>10 c. u.</sub>/YBCO<sub>1 c. u.</sub>/PBCO<sub>10 c. u.</sub>], (b) [PBCO<sub>10 c. u.</sub>/YBCO<sub>2 c. u.</sub>/PBCO<sub>10 c. u.</sub>], y (c) las más gruesa de la serie, de composición [PBCO<sub>10 c. u.</sub>/YBCO<sub>5 c. u.</sub>/PBCO<sub>10 c. u.</sub>]. Los datos experimentales ajustan muy bien con la curva de la simulación. En la figura 5 se muestra la sensibilidad del parámetro  $\chi^2$  a los espesores de las tres capas que conforman la estructura, capas inferior (cuadrados sólidos) y superior (cuadrados abiertos) de PBCO, y con el espesor de la capa de YBCO (diamantes). Si tomamos como barras de error para la medida de los espesores aquellas correspondientes a un aumento del 3% en el  $\chi^2$  se encuentra que el grosor de las capas se puede medir con un error de  $\pm 1 \text{ \AA}$ , esto es, con una precisión de una capa monoatómica. De acuerdo a los resultados del refinamiento el espesor de la capa de YBCO es de 12.5  $\text{\AA}$ , 22.8  $\text{\AA}$ , y 61,5  $\text{\AA}$  respectivamente para los casos (a), (b) y (c), en excelente acuerdo con las composiciones nominales de las muestras.

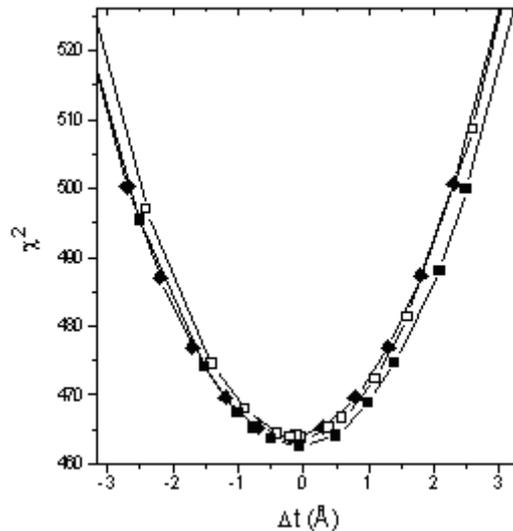
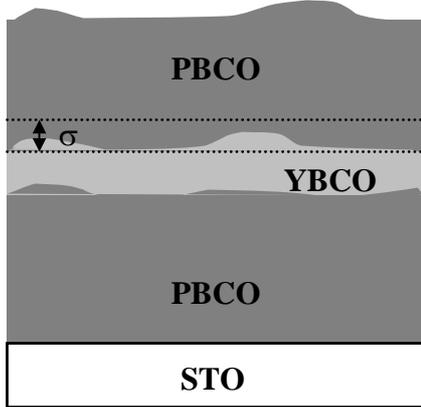


Figura 5: Dependencia del parámetro  $\chi^2$  del ajuste con los espesores de las capas inferior (cuadrados sólidos) y superior (cuadrados abiertos) de PBCO, y con el espesor de la capa de YBCO (triángulos) para el refinamiento de la muestra [PBCO<sub>10 c. u.</sub>/YBCO<sub>1 c. u.</sub>/PBCO<sub>10 c. u.</sub>]

Las distintas rugosidades se pueden calcular, de acuerdo al modelo estructural, permitiendo que los espesores de las distintas capas constituyentes varíen de forma gaussiana. La rugosidad,  $\sigma$ , se podría cuantificar así como la anchura a media altura de dicha gaussiana. No hay que dejar de tener en cuenta que la longitud de coherencia estructural para ángulo bajo es grande, de forma que los resultados numéricos son promedios estructurales sobre distancias laterales largas. Así como las tricapas con  $n = 1$  y  $n = 2$  muestran una rugosidad inapreciable en las interfases YBCO-PBCO y PBCO-

YBCO, y una rugosidad algo mayor en la superficie, la lámina con  $n = 5$  exhibe un aumento en la rugosidad en las interfaces entre YBCO y PBCO, y también en la rugosidad superficial, posiblemente como efecto de que la capa superior de PBCO crece sobre una capa de YBCO un tanto más rugosa. Los resultados del refinamiento se muestran en la tabla I.



	n=1	n=2	n=5
$\sigma_{\text{STO-PBCO}} (\text{Å})$	1.0	1.0	2.0
$t_{\text{PBCO}} (\text{Å})$	134.5	132.0	130.0
$\sigma_{\text{PBCO-YBCO}} (\text{Å})$	1.3	1.0	5.0
$t_{\text{YBCO}} (\text{Å})$	12.5	22.8	62.5
$\sigma_{\text{YBCO-PBCO}} (\text{Å})$	0.5	1.0	8.0
$t_{\text{PBCO}} (\text{Å})$	122.5	135.0	115.0
$\sigma_{\text{superficial}} (\text{Å})$	6.5	6.0	11.0

Tabla I: Parámetros estructurales del refinamiento para la serie de tricapas  $[\text{PBCO}_{10 \text{ c. u.}}/\text{YBCO}_n \text{ c. u.}/\text{PBCO}_{10 \text{ c. u.}}]$  con  $n=1,2$  y  $5$  c.u. de YBCO

### III. 3.3 Caracterización por microscopía electrónica de transmisión filtrada en energías (EFTEM).

Para comprobar la integridad local de las capas se han observado por microscopía electrónica filtrada en energías, aplicando la técnica de las dos ventanas (jump-ratio images)[6-8]. Se adquiere una imagen antes del borde de absorción y otra después, y se calcula la división de una por otra. De esta forma se obtiene una imagen que describe cualitativamente la distribución espacial del elemento químico elegido sin influencia del espesor de la capa. Para el filtrado se han utilizado los bordes de baja energía del Pr- $N_{4,5}$  y del Y- $M_{4,5}$ , mostrando ambos la misma información. Los detalles de esta técnica se explican en los capítulos II y V. La figura 6 muestra una imagen de baja magnificación de la sección de una tricapa  $[\text{PBCO}_{10 \text{ c. u.}}/\text{YBCO}_1 \text{ c. u.}/\text{PBCO}_{10 \text{ c. u.}}]$ , junto con un mapa de Pr, en el que se comprueba la presencia de la capa intermedia de YBCO con un nanómetro de grosor.

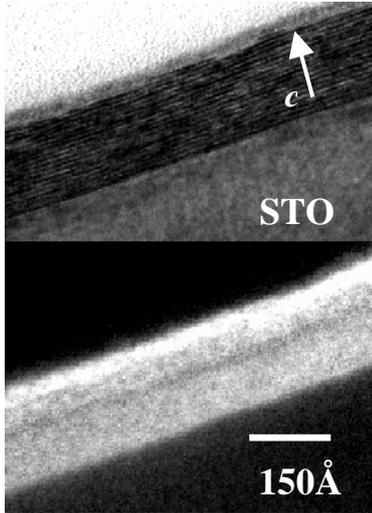


Figura 6: (arriba) Imagen de TEM de la tricapa [PBCO<sub>10 c. u.</sub>/YBCO<sub>1 c. u.</sub>/PBCO<sub>10 c. u.</sub>]. (abajo) Mapeo de Pr, mostrando la capa intermedia de una celda de YBCO con contraste más oscuro.

### III. 4. Propiedades superconductoras.

Las tricapas son plenamente superconductoras, como se puede observar en la figura 7, aunque la temperatura crítica de transición disminuye notoriamente con el espesor de la muestra, tal como se ha observado ampliamente en la literatura (ver referencias [9-10], así como las incluidas en ellas). La muestra con una sola celda unidad de YBCO tiene con una temperatura crítica de 50K en el cero de resistencia.

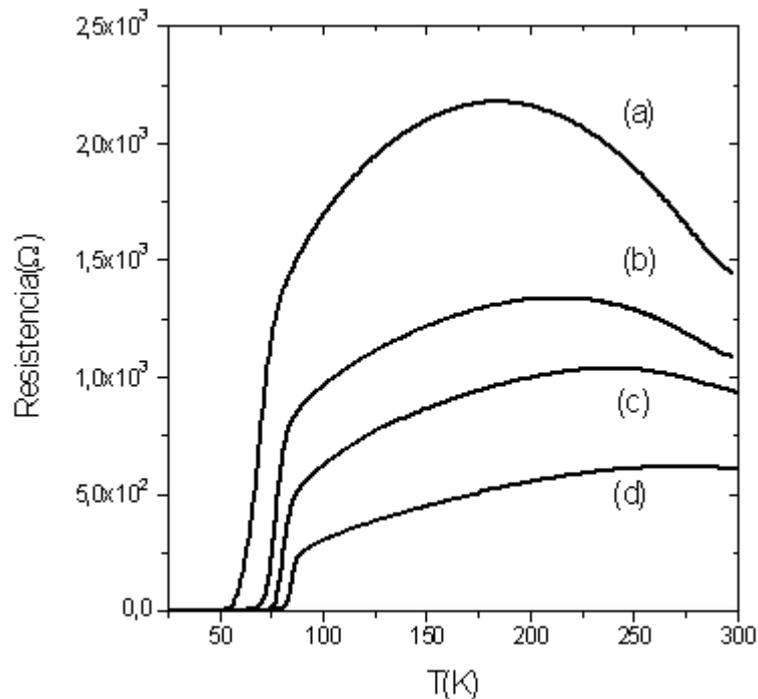


Figura 7: Características de resistencia frente a temperatura para un conjunto de tricapas de composición [PBCO<sub>10 c. u.</sub>/YBCO<sub>n c. u.</sub>/PBCO<sub>10 c. u.</sub>], con n=1 (a), n=2 (b), n=3 (c), n=5 (d).

### III. 5. Conclusiones

En este capítulo se ha descrito brevemente el crecimiento y caracterización de películas ultradelgadas de YBCO. Estas películas se han crecido entre capas simétricas de PBCO, en estructuras de tricapa [PBCO<sub>10 c.u.</sub>/YBCO<sub>n c.u.</sub>/PBCO<sub>10 c.u.</sub>] con n variable, consiguiendo disminuir con éxito el espesor de YBCO hasta una sola celda unidad.

Las tricapas se han caracterizado estructuralmente mediante difracción de rayos x de ángulo bajo (LAXRD), y mediante microscopía electrónica de transmisión filtrada en energías (EFTEM). Los espectros de ángulo bajo muestran oscilaciones de espesor finito, síntoma de la buena planitud superficial de las muestras. Además se observa una modulación en el patrón de intensidades que depende del grosor de la capa intermedia de YBCO. En estas condiciones, se puede afirmar que la capa intermedia exhibe una buena calidad estructural, con interfases planas, y que es continua sobre dimensiones laterales necesarias para introducir un factor de fase apreciable en la interferencia de la radiación reflejada en las capas inferior y superior de PBCO (incluso en el caso de que el espesor de YBCO sea igual a una sola celda unidad).

La buena calidad estructural de las muestras posibilita el refinamiento estructural de los espectros de LAXRD. En el modelo estructural al que se refiere el cálculo teórico se han incluido los espesores y densidades electrónicas respectivos de cada capa, así como una estimación de las rugosidades de cada interfase. Los resultados del mismo indican que se puede medir el espesor de la capa intermedia con una precisión de una capa monoatómica, confirmándose los espesores nominales de las tricapas. Por otra parte se encuentra también la ausencia de rugosidad que se podía esperar cualitativamente a la vista de los espectros. Las observaciones de EFTEM confirman este punto. Sólo al aumentar el espesor de YBCO por encima de tres celdas aparece cierta rugosidad entre YBCO y PBCO, con un empeoramiento de las oscilaciones en la zona de convergencia de ángulo alto y bajo.

Tras haber demostrado que somos capaces de crecer una sola celda unidad coherentemente sobre largas distancias laterales, y haberla caracterizado estructuralmente al detalle, se han medido sus propiedades superconductoras. Todas las muestras son plenamente superconductoras, disminuyendo la temperatura crítica con el espesor de YBCO. Es notable que la muestra con solo una monocapa de YBCO muestra una temperatura crítica de 50 K, el valor más alto reportado hasta la fecha en una película de estas características

### III. 6. Referencias

- [1] I. N. Chan et al., Phys. Lett. **175**, 241 (1993)
- [2] Terashima, T., Shimura, K., Bando, Y., Matsuda, Y., Fujiyama, A., and Komiyama, S., Phys. Rev. Lett. **67**, 1362 (1991)
- [3] Hasen, J., Lederman, I., Schuller, I. K., Phys. Rev. Lett. **70**, 1731 (1993)
- [4] D. Kelly, E. Fullerton, J. Santamaría, I.K. Schuller. Scripta Metallurgica et Materiala **33** 1603 (1995)
- [5] E.E. Fullerton, I.K. Schuller, H. Vanderstraeten, Y. Bruynseraede, Phys. Rev. B **45** 9292 (1992).
- [6] Hofer, F., Grogger, W., Kothleitner, G., Warbichler, P., Ultramicroscopy **67**, 83 (1997)
- [7] Krivanek, O. L., Gubbens, A. J., Kundmann, M. K., Carpenter, G. C., in *Proc. 51<sup>st</sup> Annual Meeting Microsc. Soc. Am.*, eds. G. W. Bailey & C. L. Rieder (San Francisco Press, San Francisco), 586 (1993)
- [8] O. L. Krivanek, M. K. Kundmann, K. Kimoto, J. Microsc. **180** 277 (1995).
- [9] ] J.-M. Triscone, Ø. Fischer. Rep. Prog. Phys, **60** 1673 (1997)
- [10] M. Varela, D. Arias, Z. Sefrioui, C. León, C. Ballesteros, J. Santamaría. Phys. Rev. B **62**, 12509 (2000)

## Capítulo IV.

### TENSIÓN EPITAXIAL EN SUPERREDES DE $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}/\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ .

El mecanismo responsable de la superconductividad de alta temperatura (HTCS) en los cupratos aún no se ha comprendido completamente. Por este motivo, gran número de experimentos en monocristales y en películas delgadas han intentado correlacionar los distintos parámetros estructurales con los cambios observados en las propiedades superconductoras bajo diversas condiciones artificiales como alta presión, esfuerzos uniaxiales, presión química o desorden catiónico [1-4]. La mayoría de estos estudios tenía como fin determinar cual es la distancia dentro de la compleja celda unidad relevante para el mecanismo de la superconductividad. Sin embargo, esta discusión sigue aún abierta. A este respecto, las tensiones estructurales derivadas del crecimiento epitaxial sobre un sustrato, con un desacoplo de red pequeño, constituyen un método alternativo para modificar la estructura de la celda. Estas tensiones pueden producir cambios inhomogéneos, que sin duda afectarán a las propiedades superconductoras [5]. Por ejemplo, J-P. Locquet y sus colaboradores han conseguido doblar la temperatura crítica de transición de películas delgadas de  $\text{La}_{1.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CuO}_4$  tensadas epitaxialmente en compresión, al crecer sobre un sustrato con parámetros de red en el plano ligeramente inferiores a los del superconductor [6]. En este marco, conseguir una caracterización detallada de las distorsiones estructurales producidos por la tensión epitaxial toma una especial relevancia, y puede arrojar un poco de luz en este complicado escenario.

#### IV. 1. Tensión epitaxial.

La tensión epitaxial surge como efecto del crecimiento átomo sobre átomo de una capa delgada sobre un sustrato con una diferencia pequeña de parámetros de red en el plano. En estas condiciones, las primeras capas atómicas que se depositan sobre el sustrato, tenderán a acoplar sus distancias interatómicas en el plano a las constantes de

red del sustrato, de manera que se minimice la energía interfacial formando una interfase coherente. Este acoplo se traduce en un crecimiento pseudomórfico de la capa, al que denominaremos en lo que sigue crecimiento tensionado. Este tipo de tensión no sólo modifica los parámetros de red en el plano, sino que el crecimiento sobre un sustrato con parámetros de red ligeramente mayores (inferiores) puede dar lugar a una compresión (expansión) de la constante de red a lo largo de la dirección perpendicular al plano de acuerdo, con el efecto de Poisson. A través de esta deformación homogénea global de la red la capa crece acumulando energía elástica. Sin embargo, este proceso tiene un límite. Cuando se alcanza cierto espesor crítico,  $t_c$ , la energía elástica acumulada en la red se hace lo suficientemente grande para que resulte energéticamente favorable que la tensión se libere. De esta manera, cuando se alcanza este espesor crítico,  $t_c$ , la red se hace inestable, y se produce una relajación estructural. Las constantes de red, y por consiguiente las distancias interatómicas, recuperan los valores propios del material. Esta relajación se realiza a costa de introducir defectos estructurales, como dislocaciones de desajuste en las interfases, etc. como el proceso esquematizado en la figura 1. La magnitud del espesor crítico cambia de un sistema a otro, y en general dependerá del desacoplo de constantes de red entre película y sustrato, de las constantes elásticas de la película y de otros parámetros como la energía típica de los defectos que se introducen durante la relajación. Este comportamiento suele reflejarse en una dependencia inversamente proporcional de las constantes de red con el espesor de la película, de manera que el espesor crítico es aquél en que se recuperan las distancias de red del volumen.

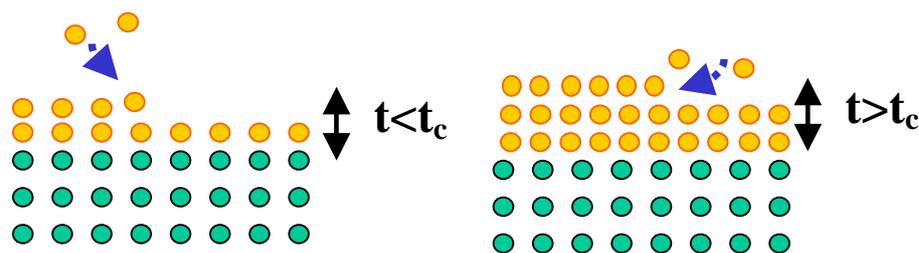


Figura 1: (a) Crecimiento epitaxialmente tensionado para espesores por debajo del espesor crítico, dando lugar a una interfase coherente. (b) Crecimiento relajado, la capa recupera sus parámetros de red, a la vez que se generan defectos estructurales en la interfase.

#### IV. 2. Superredes de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}/\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ .

En materiales como el YBCO, con una estructura cristalina muy compleja, los efectos debidos a la tensión estructural en capas muy delgadas pueden ser heterogéneos.

A efectos de estudiar este problema se han crecidos películas ultradelgadas de YBCO en superredes de  $[YBa_2Cu_3O_{7-x} \text{ n. c.u.} / PrBa_2Cu_3O_7 \text{ m. c.u.}]_{1000\text{\AA}}$  sobre sustratos de  $SrTiO_3$  (100) con espesor de YBCO variable. El PBCO y el YBCO son compuestos isoestructurales, que presentan una buena compatibilidad química. Los parámetros de red del PBCO en el plano son:  $a = 3.864 \text{ \AA}$  y  $b = 3.923 \text{ \AA}$ , aproximadamente un 1% más grandes que los del YBCO ( $\epsilon_a = \frac{a_{YBCO} - a_{PBCO}}{a_{YBCO}} = -0.007$ ;  $\epsilon_b = \frac{b_{YBCO} - b_{PBCO}}{b_{YBCO}} = -0.011$ ).

De esta forma, capas suficientemente delgadas de YBCO crecidas entre capas de PBCO pueden presentar cierta expansión de sus constantes de red en el plano para ajustar con los del PBCO, como se refleja en la figura 2.

Dada la complejidad de la estructura cristalina de estos óxidos los cambios estructurales que pueden darse son impredecibles. Para empezar, es cuestionable si al someter este tipo de estructuras a tensiones en el plano se modificaría también la distancia perpendicular al plano, de acuerdo al efecto de Poisson [7]. Y por otra parte, desde el punto de vista de la estructura interna de la celda, podría incluso darse el caso de que las distintas distancias interatómicas sufran alteraciones de distinta magnitud e incluso de diferente signo.

Por todos estos motivos, estas superredes constituyen un sistema muy adecuado para estudiar las implicaciones estructurales de la tensión epitaxial. Variando los espesores relativos de ambos componentes se puede no solo variar el grado de acoplo superconductor entre capas de YBCO en función del espesor del aislante, sino también modular el perfil de tensiones en las capas de YBCO. Todos los cambios estructurales estarán intrínsecamente ligados a cambios en las propiedades superconductoras, y deben ser considerados en la discusión de la superconductividad en películas ultradelgadas, cuestión que permanece abierta

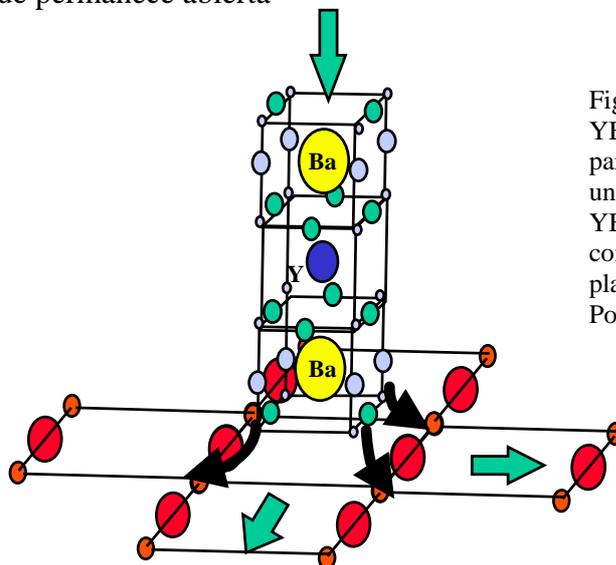


Figura 2: Crecimiento tensionado del YBCO sobre el PBCO. Los parámetros del PBCO en el plano son un 1% más grandes que los del YBCO. ¿Se tendría que ver una compresión en la dirección fuera del plano, si es que se cumple el efecto de Poisson?

### IV. 3. Difracción por una superred

Una caracterización estructural muy precisa es imprescindible, tanto para asegurar la calidad de las muestras, como para estudiar su estructura a nivel atómico. En este sentido la difracción de rayos-x (XRD) es una técnica no destructiva y rápida, que permite obtener información estructural a escala atómica promediada en extensiones relativamente amplias de la muestra. Sin embargo, para películas sencillas esta técnica solo permite obtener valores de las constantes de red a lo largo de la dirección del crecimiento, y además al disminuir el espesor de la lámina los espectros pierden detalle, llegando a imposibilitar un análisis fiable. En contraposición las superredes constituyen el sistema ideal para un análisis por difracción de rayos-x [8]. Por una parte el apilamiento sucesivo de bicapas iguales permite obtener un grosor suficiente en la muestra para obtener máximos suficientemente intensos y estrechos en el diagrama de difracción. Pero aún más importante, la periodicidad de la superred define una nueva distancia característica, la longitud de modulación o espesor de la bicapa que se repite. Esta longitud de modulación se define como:

$$\Lambda = N_A \cdot c_A + N_B \cdot c_B \quad [1]$$

donde  $c_A$  y  $c_B$  son los parámetros de red en la dirección del crecimiento de sendos materiales y  $N_A$  y  $N_B$  el número de celdas unidad de cada uno de los que consta cada capa. Otra longitud característica importante es la longitud de coherencia estructural,  $\xi$ , que es la distancia típica dentro de la cual las posiciones atómicas están correlacionadas, y se puede estimar de la anchura a mitad de altura de los máximos de difracción utilizando la fórmula de Scherrer. Si  $\xi$  resulta mayor que la longitud de modulación,  $\Lambda$ , aparecerán reflexiones adicionales (picos de superred) correspondientes a este espaciado atómico multiplicándose el número de máximos de difracción en los espectros, y el sistema se puede interpretar como un cristal de celda unidad igual a  $\Lambda$ . Estos diagramas, presentan un alto grado de complejidad y por tanto almacenan gran cantidad de información, por lo que van a permitir un análisis estructural mucho más completo de capas que pueden llegar a ser tan delgadas como una sola celda unidad.

Para ángulo bajo, o vectores de dispersión pequeños, se analizan distancias reales mayores que el espaciado de red. La región de bajo ángulo de los espectros de XRD es el resultado del scattering por la modulación química o composicional de la película.

Puesto que no es sensible a la estructura interna de las capas, las longitudes de coherencia estructurales son mayores. Si tenemos en cuenta que el ángulo de incidencia es además muy bajo, resulta que la difracción de ángulo bajo promedia sobre extensiones mucho mayores de la muestra que la de ángulo alto. En el caso de una superred la ley de Bragg, o lo que es lo mismo, la posición de los máximos de difracción vendrá dada por:

$$\sin^2 \theta = \left( \frac{n\lambda_x}{2\Lambda} \right) + 2\bar{\delta}_s \quad [2]$$

donde  $\theta$  es el ángulo correspondiente a la reflexión,  $n$  el orden de la misma,  $\lambda_x$  es la longitud de onda de los rayos  $x$ , y  $1 - \bar{\delta}_s$  es la parte real del índice de refracción promedio de la superred. El valor de  $\bar{\delta}_s$  es típicamente  $\approx 3 \cdot 10^{-5}$ . En principio el diagrama de ángulo bajo representará la transformada de Fourier del perfil composicional, aunque el desorden, las reflexiones múltiples (efectos dinámicos), los efectos de la refracción o la reflexión superficial limitan la información que se puede extraer directamente de una transformada de Fourier. La aproximación más común para analizar cuantitativamente los espectros se efectúa mediante la aplicación recursiva de formalismos ópticos, asumiendo que las capas son medios continuos y calculando la reflexión en cada interfase. El efecto del desorden afecta los diagramas de bajo ángulo sobre todo a través de las posibles fluctuaciones en el espesor de las capas. Estas fluctuaciones disminuyen la intensidad de los picos y aumentan la anchura de las líneas, siendo los órdenes altos los que se ven más afectados. El fondo del espectro entre picos aumenta, y la intensidad de las oscilaciones disminuye al aumentar la fluctuación del espesor. Por estos motivos el análisis a bajo ángulo es útil para calcular los espesores de las capas, su densidad electrónica, la rugosidad promedio, etc.

Para ángulo alto la situación es distinta, estudiándose el material a un nivel microscópico. Esta parte del espectro depende fuertemente de la longitud de coherencia estructural en la dirección perpendicular a las capas. Si  $\xi > \Lambda$  se observan picos de superred. Las posiciones de estos picos se suelen indexar por conveniencia alrededor de la constante de red promedio de la superred:

$$2 \frac{\sin \theta}{\lambda_x} = \frac{1}{d} \pm \frac{n}{\Lambda} \quad [3]$$

donde  $n$  es un entero que indexa el orden del pico satélite alrededor del pico de Bragg y  $\bar{d} = \Lambda / (N_A + N_B)$ . Las únicas cantidades que se pueden determinar directamente de la posición de los picos son  $\bar{d}$  y  $\Lambda$ , y  $\xi$  se puede estimar de la anchura a media altura de los picos.

Según la teoría cinemática la intensidad de rayos  $x$  difractada en rayos  $x$  por un cristal para una reflexión de índices  $(hkl)$  es proporcional al módulo al cuadrado del factor de estructura del cristal  $F(hkl)$ . Si denominamos  $\mathbf{q}$  al vector de dispersión éste se puede escribir:

$$F(hkl) = \sum_{\alpha}^{celda} f_{\alpha} \cdot e^{i\mathbf{q}\bar{r}_{\alpha}} \quad [4]$$

donde  $f_{\alpha}$  es el factor de dispersión atómico para cada átomo,  $e^{i\mathbf{q}\bar{r}_{\alpha}}$  es el factor de fase que introduce el átomo  $\alpha$  en la radiación dispersada en función de su posición relativa dentro de la celda,  $\bar{r}_{\alpha}$ , y el sumatorio se extiende a todos los átomos de la celda unidad.

Para una superred ideal, a lo largo de la dirección del apilamiento como se ha esquematizado en la figura 3, se puede generalizar la expresión, escribiendo el factor de estructura de la superred como:

$$F_{SL}(q) = F_A + F_B \cdot e^{iq t_A} \quad [5]$$

donde  $F_A$  y  $F_B$  son los factores de estructura de cada capa constituyente y  $t_A$  es el grosor de la capa A, que introduce el término de fase necesario para incluir el desplazamiento relativo de ambas capas. De esta forma aparecen máximos principales de difracción asociados al parámetro de red promedio de  $c_A$  y  $c_B$  y máximos secundarios o satélites correspondientes a una distancia interplanar igual a  $\Lambda$ , la modulación de la superred.

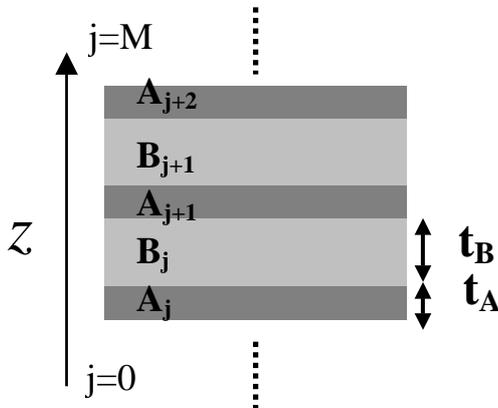


Figura 5: Esquema de una superred constituida por el apilamiento de  $M$  bicapas formadas por dos materiales A y B, de espesores  $t_A$  y  $t_B$  respectivamente.

### **IV. 3.1 Refinamiento de los diagramas de difracción**

Puesto que lo que se mide es la intensidad de rayos x dispersada por la muestra se pierde la información relativa a la fase, y no es posible convertir directamente las intensidades para obtener la estructura, las constantes de red individuales de cada capa, el número de celdas unidad que la componen, las distintas distancias entre átomos dentro de la celda, o parámetros responsables del desorden. Estos sólo se pueden calcular a través de una modelización de la estructura que contenga todos los parámetros estructurales necesarios para simular el factor de estructura de la superred. Así se hace posible comparar la intensidad calculable a través de dicho modelo con los datos medidos. A este proceso se le denomina refinamiento estructural. Refinando los perfiles de los espectros experimentales se puede extraer información cuantitativa, y determinar la celda unidad promedio, junto con las desviaciones de este promedio, debidas al desorden cristalino [9].

En los cálculos del desorden hay que tener en cuenta que en superredes hay muchos tipos de fluctuaciones aleatorias que son acumulativas, dando lugar a la pérdida del orden a largo alcance. Por tanto, hay muchos mecanismos que pueden causar desorden, incluyendo variaciones de las velocidades de deposición, o de los modos de crecimiento, dislocaciones de desajuste, desorden a causa de la inconmensurabilidad de las interfaces o interdifusión química. Normalmente se pueden clasificar como desorden dentro de las capas y desorden externo. El primero se refiere al grado de ordenamiento cristalino dentro de una capa individual, mientras que el segundo se refiere a desviaciones de la periodicidad de las capas en la dirección de crecimiento, resultantes de fluctuaciones en los espesores o desorden interfacial. Las fluctuaciones en el espesor de las capas dan lugar a interfases rugosas, e incluso si las fluctuaciones son muy fuertes, pueden originar capas lateralmente discontinuas. Por otra parte, el desorden químico o interdifusión resultará en aleaciones interfaciales que también deterioran la calidad de la multicapas y sus propiedades físicas. En la mayoría de los casos estas fluctuaciones se pueden simular con comportamientos de tipo gaussiano, y dan pie a un ensanchamiento de los máximos de difracción, junto con una disminución de su intensidad. Teniendo en cuenta estos factores se puede modelizar la superred, y escribir su factor de estructura, que debe incluir todos los parámetros estructurales necesarios.

### IV. 3.2 Modelo

Para comparar cuantitativamente entre los cálculos correspondientes al modelo y los datos experimentales, se ha utilizado el código SUPREX PC [9]. Éste realiza una optimización no lineal mediante un algoritmo de tipo Levenberg-Marquardt, donde los parámetros estructurales de la celda unidad promedio, incluyendo desviaciones estadísticas, se ajustan para minimizar punto a punto el  $\chi^2$ , la diferencia entre los cuadrados de las intensidades calculada y medida.

Los autores del código han desarrollado una expresión general, de acuerdo con la teoría cinemática, en que la superred consiste de un apilamiento de M bicapas de los materiales A y B, como se muestra en la figura 3. La bicapa j se caracteriza por sendos factores de estructura  $F_{A_j}$  y  $F_{B_j}$  para los materiales A y B que incluyen las distancias interatómicas en la celda unidad de cada uno, con espesores  $t_{A_j}$  y  $t_{B_j}$  respectivamente. En este modelo cada capa se considera como una unidad independiente a la hora de difractar la radiación. El factor de estructura unidimensional para una superred de M bicapas se puede generalizar a partir de la expresión [5] permitiendo fluctuaciones de los espesores de las distintas capas de la siguiente forma :

$$F_{SL}(q) = \sum_{j=1}^M \exp(iqz_j) \{ F_{A_j} + \exp(iqt_{A_j}) \cdot F_{B_j} \} \quad [6]$$

siendo el vector de dispersión  $q = 4\pi \sin \theta / \lambda_x$ . La intensidad dispersada, pues, se podrá calcular como  $I = \langle F_{SL}(q) F_{SL}^*(q) \rangle$ . Este cálculo contempla tanto la estructura en promedio como las fluctuaciones estadísticas de los diversos parámetros estructurales de las capas a lo largo del apilamiento.

Para cuantificar el desorden interfacial se asume que cada capa consta de un número entero de planos que varía de forma discreta alrededor de un valor promedio  $\bar{N}$ . Este promedio no tiene por qué estar restringido a un número entero. Así el número de celdas  $N_j$  donde j representa el material A o el B se puede describir mediante una distribución discreta alrededor de los valores promedio  $\bar{N}_A$  y  $\bar{N}_B$ , con anchuras  $\sigma_A$  y  $\sigma_B$ . Este parámetro cuantifica la rugosidad interfacial, o desorden de tipo escalón. Para valores grandes de  $\sigma$  la distribución se parece a una gaussiana, mientras que para valores pequeños se obtiene simplemente el promedio con los pesos correspondientes de los enteros más próximos. La interdifusión química también se tiene en cuenta en el

modelo, especificando en la expresión del factor de estructura una distribución estadística con el peso correspondiente en los factores de dispersión atómicos de la tierra rara. Así se puede dar un valor cuantitativo, en % de la interdifusión en la primera celda unidad de la interfase o en la segunda.

#### IV. 4. Resultados

##### IV. 4.1 Espectros de difracción de ángulo bajo.

La figura 4 muestra el diagrama de difracción de ángulo bajo correspondiente a una superred  $[\text{YBCO}_1/\text{PBCO}_5]_{1000\text{\AA}}$ . El espectro de ángulo bajo de la superred muestra oscilaciones de espesor finito correspondientes a unos  $1000\text{\AA}$ , el grosor total de la superred. Estas oscilaciones también aparecen alrededor del primer pico de Bragg (ver ampliación en el inset). Se puede deducir que la planitud superficial es muy buena, mejor que la de las películas delgadas de YBCO, para las que hay rugosidad superficial apreciable a partir de espesores de  $400\text{\AA}$ . Para todas las muestras también se observan picos satélite agudos, correspondientes a la modulación de la superred, indicando que las interfases también son muy planas. Se infiere pues que la calidad estructural de las muestras es elevada, máxime si se tiene en cuenta que la difracción en ángulo rasante promedia sobre volúmenes reales de la muestra relativamente grandes.

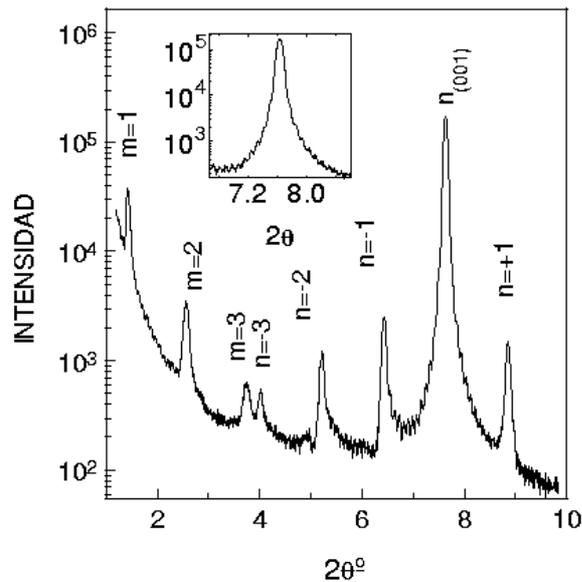


Figura 4: Diagrama de difracción de ángulo bajo de una superred de composición nominal  $[\text{YBCO}_1/\text{PBCO}_5]_{1000\text{\AA}}$ . Se observan oscilaciones de espesor correspondientes al grosor total de la muestra,  $1000\text{\AA}$  (ver en el inset una ampliación del pico de Bragg). La presencia de reflexiones satélite intensas denotan una buena calidad estructural. Los satélites de bajo ángulo se han indexado con el orden  $m$ , y los satélites adyacentes al primer pico de Bragg (001) se han indexado como  $n$ .

En general no se han refinado los perfiles de ángulo bajo de las superredes. Puesto que los diagramas de ángulo bajo no son sensibles a la estructura interna de la capa, pueden ser útiles a la hora de estudiar parámetros como el grosor de las capas o fluctuaciones en el mismo. Como vimos en el capítulo anterior este análisis resulta muy efectivo para las tricapas, que de hecho no permiten otro. Para las multicapas, por varios motivos, se ha preferido refinar la estructura a partir de los espectros de ángulo alto, ricos también en detalle. El perfil de ángulo bajo es muy sensible al alineamiento del difractómetro, y por otra parte la calidad de la(s) capa(s) superficial(es) puede afectar seriamente al perfil de intensidades. Además en muchos casos las curvas de basculamiento de los picos de ángulo bajo son muy sensibles al vector de dispersión,  $\mathbf{q}$ , lo que hace la comparación cuantitativa de los difractogramas complicada.

#### IV. 4.2 Espectros de difracción de ángulo alto. Refinamiento estructural.

Los espectros de ángulo alto, junto con los refinamientos correspondientes se muestran en la figura 5 para una serie de multicapas de composición  $[\text{YBCO}_n/\text{PBCO}_5]_{1000\text{\AA}}$ , con  $n = 1, 2, 3, 5, 8$  celdas unidad de YBCO de abajo a arriba respectivamente. Como se puede observar, las curvas de los refinamientos están en buen acuerdo con los datos experimentales.

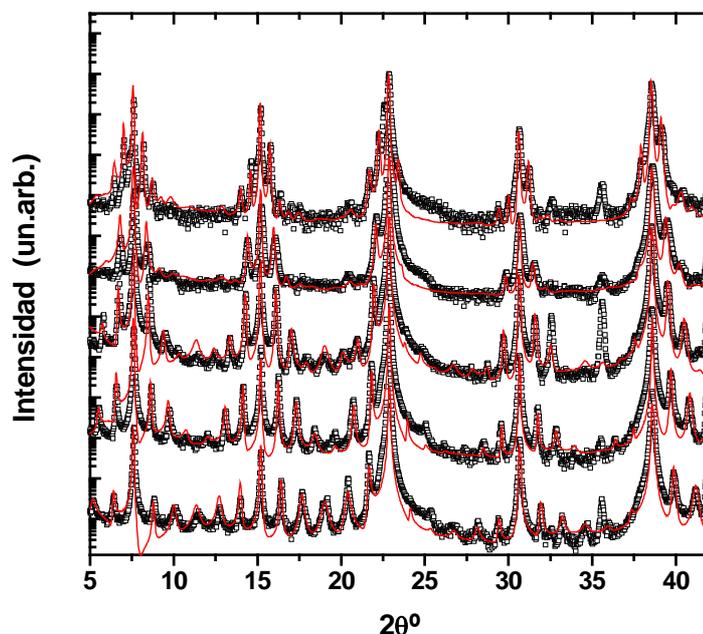


Figura 5: Espectros experimentales (puntos) junto con las curvas del refinamiento estructural (líneas) para un conjunto de multicapas de composición  $[\text{YBCO}_n/\text{PBCO}_5]_{1000\text{\AA}}$ , con  $n = 1, 2, 3, 5, 8$  celdas unidad de YBCO de abajo a arriba. Los espectros se han desplazado varias décadas en vertical. Nótese el buen acuerdo entre las curvas teóricas y los datos experimentales.

En los cálculos, todos los valores finales de los parámetros estructurales se mueven en rangos físicamente aceptables. Sin embargo, para comprobar que el refinamiento ha convergido a un mínimo del complejo espacio de soluciones se comprobó la sensibilidad del parámetro  $\chi^2$  a los valores finales de los parámetros. Desplazando manualmente los valores de cada uno de ellos mientras los demás se mantenían fijos, y observando simultáneamente la variación del  $\chi^2$  se comprobó que estaba en un mínimo común para todos ellos, como se muestra en la figura 6 para las distancias dentro de la celda del YBCO del refinamiento correspondiente a la muestra  $[\text{YBCO}_1/\text{PBCO}_5]_{1000\text{\AA}}$ . Como barras de error para las distintas distancias se tomó el cambio correspondiente a un aumento del 3% en el  $\chi^2$ , estimándolo a partir de la anchura del mínimo observado

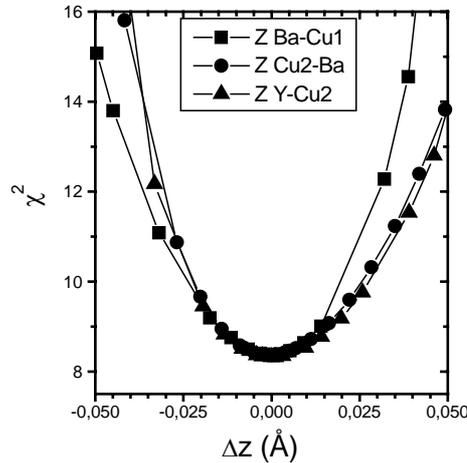


Figura 6: Sensibilidad el parámetro  $\chi^2$  a las principales distancias dentro de la celda unidad del YBCO a lo largo de la dirección c. (Cuadrados: distancia del ión Ba a las cadenas de CuO. Círculos: distancia del Ba a los planos de CuO<sub>2</sub>. Triángulos: distancia del plano de CuO<sub>2</sub> a la tierra rara). Refinamiento correspondiente a la multicapa  $[\text{YBCO}_1/\text{PBCO}_5]_{1000\text{\AA}}$ .

La interdifusión es despreciable para todas las muestras dentro de la sensibilidad del refinamiento a este parámetro (menor del 5% en la primera capa). La rugosidad interfacial también es pequeña para las muestras con espesor de YBCO inferior a 3 celdas unidad. En este aspecto cabe destacar que una rugosidad correspondiente a una celda unidad destruye las reflexiones satélite de órdenes altos. En la figura 7 se observan varias simulaciones, correspondientes a una multicapa  $[\text{YBCO}_1/\text{PBCO}_5]_{1000\text{\AA}}$ , aumentando gradualmente la rugosidad interfacial,  $\sigma$ . De abajo a arriba se muestran distintas condiciones de rugosidad discreta, (a) ausencia de rugosidad, el caso de la muestra real, (b) rugosidad de 1 Å, (c) rugosidad de 4 Å, correspondiente a un bloque de

perovskita, (d) rugosidad de 8 Å, dos bloques de perovskita, (e) rugosidad de 11 Å, una celda unidad completa. Nótese como la aparición paulatina de la rugosidad hace desaparecer gradualmente los satélites de órdenes altos. Este comportamiento se observa también en la figura 5 para las superredes con espesor de YBCO superior a tres celdas unidad, denotando que estas muestras son más rugosas.

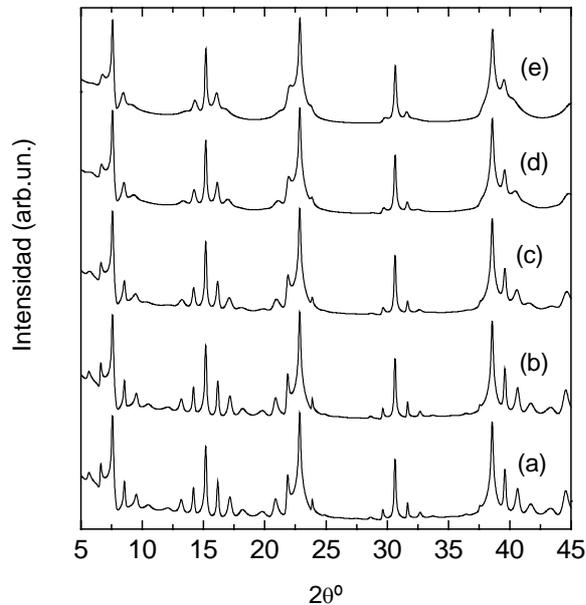


Figura 7: Simulaciones teóricas para una multicapa  $[\text{YBCO}_1/\text{PBCO}_5]_{1000\text{\AA}}$ , aumentando la rugosidad interfacial. (a) ausencia de rugosidad, el caso de la muestra real, (b) rugosidad de 1 Å, (c) rugosidad de 4 Å, (d) rugosidad de 8 Å, (e) rugosidad de 11 Å.

#### IV. 4.3 Resultados

En ausencia de rugosidad u otros tipos de desorden interfacial, la tensión epitaxial puede jugar un papel determinante en la estructura de la celda unidad del superconductor. Al disminuir el espesor del YBCO se encuentra una disminución sistemática del parámetro de red. Mientras que las capas más gruesas, de 8 o 12 celdas unidad muestran constantes de red típicas del YBCO en película delgada (de 1000 Å de espesor), las capas más delgadas exhiben compresiones significativas del eje-*c*, tal como se muestra en la figura 8 [10,11]. El parámetro de red del PBCO permanece constante a lo largo de toda la serie. Puesto que las constantes de red en el plano para el PBCO son aproximadamente un 1% mayores que las del YBCO, capas ultradelgadas de este mismo pueden distorsionarse ligeramente durante el crecimiento para ajustar sus parámetros *a* y *b* a los del PBCO, presentando eventualmente parámetros en la dirección perpendicular al plano (eje-*c*) ligeramente comprimidos [5]. El aumento del espesor de

la capa de YBCO resulta en la relajación de la red, recuperándose los valores típicos de las constantes de red. En vista del comportamiento de la figura 8 este espesor crítico es de 3 o 4 celdas unidad de YBCO.

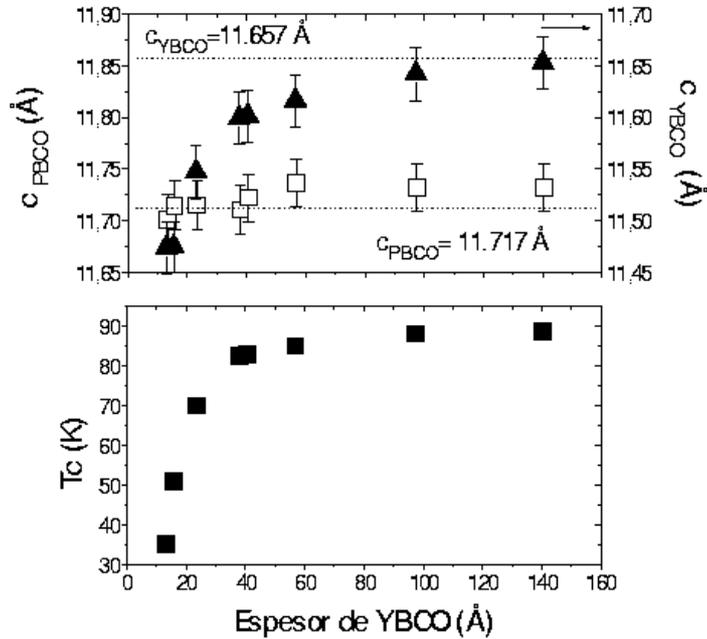


Figura 8: Dependencia de la  $T_c$  y de los parámetros de red  $c$  de YBCO y PBCO con el espesor de la capa de YBCO, siendo el espesor de la capa de PBCO de 5 celdas unidad en todos los casos. Las líneas de puntos representan las constantes de red típicas de películas de  $1000 \text{ \AA}$ .

Estos cambios estructurales presentan una clara correlación con los cambios observados en la  $T_c$  al disminuir el espesor de la capa de YBCO, como se ve en la figura 8. En la figura 9 se presentan las características de resistencia frente a temperatura para un conjunto representativo de superredes, de composición  $[\text{YBCO}_n/\text{PBCO}_5]_{1000 \text{ \AA}}$ , con  $n = 1, 2, 4,$  y  $8$  celdas unidad de YBCO. En todos los casos se observan buenas transiciones superconductoras, que alcanzan el cero de resistencia. La temperatura crítica de las muestras se ha determinado como la temperatura en que la resistencia cae a cero. También se ha medido por apantallamiento diamagnético, obteniendo valores concordantes de la  $T_c$  dentro de un margen de  $\pm 1 \text{ K}$ . Puesto que se sabe que el efecto de proximidad y el acoplo a través del PBCO son factores que pueden incrementar la  $T_c$ , se han estudiado también las propiedades superconductoras de una serie de multicapas  $[\text{YBCO}_1/\text{PBCO}_m]_{1000 \text{ \AA}}$  aumentando el espesor de PBCO desde 1 celda unidad hasta 20. Estas muestras son plenamente superconductoras, con una temperatura crítica que depende del espesor de PBCO, como se muestra en el inset de la figura 9. Se confirman resultados de la literatura: la temperatura crítica se hace

independiente del espaciado de PBCO para espesores de éste superiores a 4 celdas unidad [12,13]. Por tanto, para las muestras  $[\text{YBCO}_n/\text{PBCO}_5]_{1000\text{\AA}}$  se descarta el acoplo de las capas superconductoras a través del PBCO como fuente de cambios de la  $T_c$ .

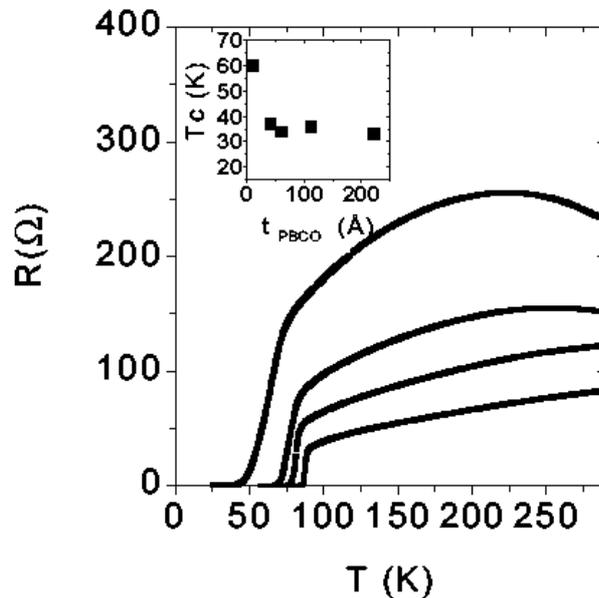


Figura 9: Curvas de resistencia de la serie de multicapas  $[\text{YBCO}_n/\text{PBCO}_5]_{1000\text{\AA}}$ , con  $n=1,2,4,8$  de arriba abajo. Inset: Valores de la  $T_c$  para la serie de muestras  $[\text{YBCO}_1/\text{PBCO}_m]_{1000\text{\AA}}$  con  $m$  aumentando desde 1 a 20 celdas unidad de PBCO. El acoplo de las capas superconductoras a través del PBCO satura para espesores de éste superiores a 3 celdas unidad.

Para confirmar que incluso las multicapas con una sola celda unidad de YBCO son superconductoras se ha medido la susceptibilidad magnética de estas películas con un magnetómetro de SQUID. La susceptibilidad de la multicapa  $[\text{YBCO}_1/\text{PBCO}_5]_{1000\text{\AA}}$  se muestra en la figura 10. Aunque el momento magnético es pequeño, como corresponde a una capa superconductora tan delgada, se observa claramente el apantallamiento diamagnético característico al atravesar la temperatura crítica de transición.

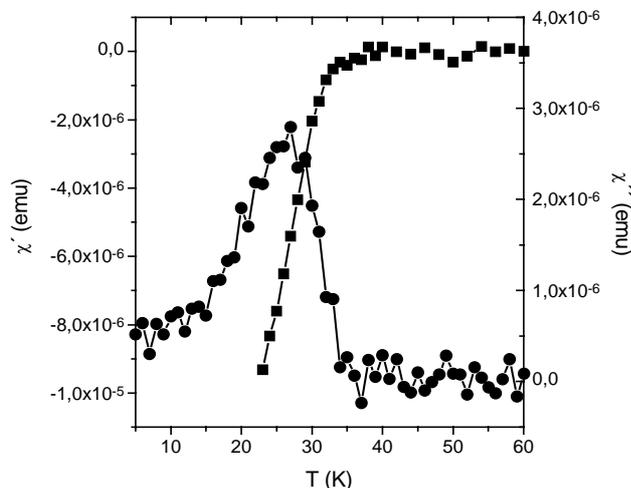


Figura 10: Susceptibilidad magnética de una multicapa  $[\text{YBCO}_1/\text{PBCO}_5]_{1000\text{\AA}}$ .

En vista de la drástica disminución de la temperatura crítica en las superredes se podría argumentar que la interdifusión química podría ser una fuente de reducción de la  $T_c$  en las capas más delgadas de YBCO [8]. En particular, un 45% de interdifusión en la primera capa de YBCO resultaría en una  $T_c$  de 30K para la aleación  $\text{Y}_x\text{Pr}_{1-x}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  resultante. A este respecto el refinamiento arroja resultados tajantes: la interdifusión en estas muestras es inferior al 5% en la primera capa. La sensibilidad de la simulación teórica al aumentar la interdifusión hasta el 25% se muestra en la figura 11. En presencia de este tipo de desorden la intensidad de los satélites disminuye substancialmente. De esta manera, se descarta que este efecto sea responsable de la depresión de la temperatura crítica de estas capas tan delgadas.

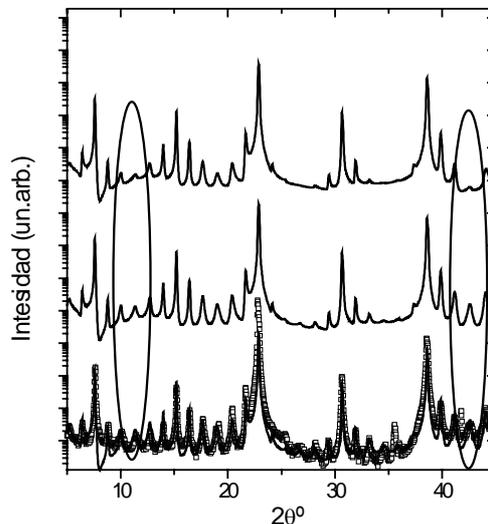


Figura 11: Simulaciones de los espectros de una multicapa  $[\text{YBCO}_1/\text{PBCO}_5]_{1000\text{\AA}}$  en presencia de interdifusión química. De abajo a arriba se muestra un 0,10 y 20% de interdifusión de Pr en la capa de YBCO. Los puntos representan el espectro experimental. La depresión de los satélites de órdenes altos se ha remarcado.

#### IV. 5. Discusión

A la vista de la figura 8, la disminución de la temperatura crítica con el espesor de YBCO está aparentemente correlacionada con la disminución paulatina del parámetro  $c$ . Se podría intentar comparar este efecto con el esperable de la aplicación de tensiones uniaxiales o en términos de la aplicación de presión hidrostática. El YBCO muestra una dependencia relativamente baja de la temperatura crítica con la presión, probablemente como resultado de la superposición de las dependencias opuestas que presenta la  $T_c$  con tensiones en el plano, a lo largo de  $a$  y  $b$ , siendo  $dT_c/d\varepsilon_a = +212 \text{ K}$  y  $dT_c/d\varepsilon_b = -244 \text{ K}$

[14]. Podríamos utilizar estas dependencias para estimar el cambio esperable en la  $T_c$  como resultado de la aplicación de tensiones uniaxiales equivalentes a las resultantes del crecimiento tensionado. Si se asume que una capa de YBCO de una sola celda unidad presentaría una deformación en el plano de  $\varepsilon_a=0.007$  y  $\varepsilon_b=0.011$  debido al acoplo con el PBCO, la disminución esperable de la  $T_c$  sería apenas de 1.2K. En lo que se refiere a la disminución del parámetro de red del 1.42%, y dado que  $dT_c/d\varepsilon_c=-8K$  se esperaría un pequeño incremento de la  $T_c$ . Es evidente que la superposición de las tensiones uniaxiales equivalentes a las deformaciones individuales de cada eje no puede explicar la drástica disminución de la  $T_c$  observada en estas muestras.

Por otra parte es interesante plantearse si el efecto de Poisson se cumple en este sistema. Puesto que no hay fuerzas externas aplicadas a la superred la componente perpendicular del tensor de tensiones,  $\sigma_{cc}$ , debe anularse. Por tanto la condición de equilibrio que debe cumplirse es:  $\varepsilon_c=-(C_{ca}\varepsilon_a+C_{cb}\varepsilon_b) / C_{cc}$ . Si tanto  $\varepsilon_a$  como  $\varepsilon_b$  son deformaciones en extensión, se esperaría un efecto de compresión en  $\varepsilon_c$ , de acuerdo al efecto de Poisson. Utilizando las constantes elásticas de YBCO ( $C_{ca}=89$  GPa,  $C_{cb}=93$  GPa y  $C_{cc}=138$  GPa [15]) se puede hacer una estimación de la compresión esperada, si asumimos que en la capa de una celda unidad de YBCO los parámetros en el plano son los del PBCO. En este caso se obtiene un valor del parámetro  $c$  de  $11.51 \text{ \AA}$ , en buen acuerdo con los  $11.49 \text{ \AA}$  obtenidos del refinamiento. Se puede afirmar que el efecto de Poisson se cumple en estas muestras, aunque no explica la depresión de la temperatura crítica en estas capas tan delgadas. El efecto de la superred también se puede descartar en vista del inset de la figura 9, ya que multicapas con una celda de YBCO y un espaciador de PBCO de 20 celdas unidad y por tanto, con el mismo grado de tensión epitaxial, muestran la misma temperatura crítica.

#### **IV. 6. Cambios en las distancias interatómicas.**

Una mirada más detallada a los cambios estructurales implica analizar los cambios en las distancias interatómicas dentro de la celda unidad, que podrían ser responsables en sí mismos de la variación de las propiedades superconductoras. La figura 12 muestra la variación de las distancias más significativas, obtenidas del refinamiento estructural, al disminuir el espesor de YBCO, como la separación entre planos consecutivos, la distancia entre planos y cadenas, o la distancia del ión Ba a las cadenas y a los planos.

Las líneas de puntos señalan los valores correspondientes en el material en volumen, y las barras de error se han tomado señalando el margen dentro del cual la bondad del refinamiento no cambia, a un 3% de aumento del parámetro  $\chi^2$ .

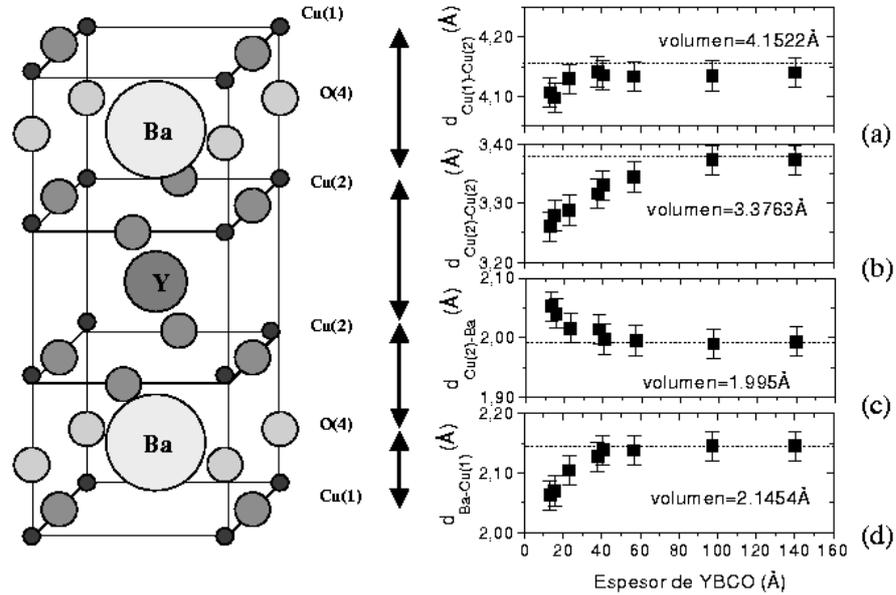


Figura 12: Cambios en las principales distancias dentro de la celda unidad del YBCO al disminuir el espesor de la capa. (a) Distancia entre planos y cadenas. (b) Distancia entre planos de  $\text{CuO}_2$  vecinos. (c) Distancia del plano al bario (d) Distancia entre el bario y las cadenas.

La tensión epitaxial es responsable de cambios totalmente inhomogéneos tanto en la dimensión de las distancias como en el signo del cambio que experimentan. Al reducir el espesor de YBCO, y relajarse la tensión, la distancia entre los planos de  $\text{CuO}_2$  se reduce en un 3.8%, mientras que el Ba se aproxima a las cadenas de CuO (4%) y se aleja de los planos (3%). Al aumentar el espesor de YBCO todas estas distancias interatómicas se aproximan al valor del material en volumen. De hecho todas las posiciones fraccionales de los iones en las muestras con mayores espesores, como la  $[\text{YBCO}_8/\text{PBCO}_5]_{1000\text{Å}}$  y la  $[\text{YBCO}_{12}/\text{PBCO}_5]_{1000\text{Å}}$  están en perfecto acuerdo (dentro de un margen de error del 0.5%) con los parámetros estructurales obtenidos por difracción de neutrones [3], como se muestra en la tabla I

Los cambios en las distancias interatómicas observados en capas tensadas, aunque muy pronunciados, son realistas en comparación con los observados en la literatura en diferentes procesos. Un cálculo sencillo con las constantes elásticas del YBCO demuestra que un cambio del parámetro  $c$  del 1.42% es el que se encuentra al aplicar un esfuerzo en compresión uniaxial a lo largo del eje  $c$  de 2 GPa. En cuanto a la distancia entre planos de  $\text{CuO}_2$ , que disminuye hasta un 3.8% para la superred  $[\text{YBCO}_1/\text{PBCO}_5]_{1000\text{Å}}$ , aumenta hasta un 4% cuando se sustituye la tierra rara por Nd

[16]. En cuanto a la distancia entre el Ba y las cadenas de CuO, que disminuye en un 4% en nuestras muestras, sufre también cambios fuertes al variar la estequiometría de oxígeno, llegando a aumentar hasta un 5% para el compuesto  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$  [17].

<i>Superred:</i>		<i>Parámetros del</i>
<i>[YBCO<sub>12</sub>/PBCO<sub>5</sub>]<sub>1000Å</sub></i>		<i>volumen.</i>
$c_{\text{YBCO}} (\text{Å})$	11.6502	11.6757
$c_{\text{PBCO}} (\text{Å})$	11.7318	11.7170
$Z_{\text{Y}} - \text{YBCO}$	0.5	0.5
$Z_{\text{Pr}} - \text{PBCO}$	0.5	0.5
$Z_{\text{Cu}2} - \text{YBCO}$	0.3552	0.3554
$Z_{\text{Cu}2} - \text{PBCO}$	0.3491	0.3497
$Z_{\text{Ba}} - \text{YBCO}$	0.1841	0.1841
$Z_{\text{Ba}} - \text{PBCO}$	0.1797	0.1820
$Z_{\text{O}4} - \text{YBCO}$	0.1593	0.1609
$Z_{\text{O}4} - \text{PBCO}$	0.1607	0.1595

Tabla I: Constantes de red y distancias interatómicas a lo largo del eje  $c$  para las capas de YBCO y PBCO en la muestra  $[\text{YBCO}_{12}/\text{PBCO}_5]_{1000\text{Å}}$  obtenidos por el refinamiento. Las posiciones fraccionales están en acuerdo con datos de difracción de neutrones dentro de un 0.5%. En las muestras con capas de YBCO más gruesas, la estructura ya se ha relajado, desapareciendo los efectos de la tensión epitaxial.

Estos cambios pueden tener efectos drásticos en la estructura electrónica, afectando al número de portadores (dopado de los planos, o a los mecanismos de transferencia de carga entre cadenas y planos), o causando redistribuciones de carga dentro del plano, que pueden afectar a la interacción entre espines, fonones, etc [16]. Dado lo complicado de este escenario, es difícil relacionar los cambios en  $T_c$  con alguna de las distancias en particular. Estos cambios estructurales están directamente relacionados con algunas de las teorías en boga sobre la superconductividad de alta temperatura, como algunos modelos basados en el acoplo Josephson entre planos de  $\text{CuO}_2$  consecutivos [18]. Por otra parte, los cambios tan profundos experimentados por la posición del Ba dentro de la celda sin duda afectarán a la longitud de enlace del oxígeno apical. Gran número de estudios han acentuado la importancia de la posición de este ión al estudiar energías de Madelung [19] o Bond Valence Sums [20]. Además, alteraciones en esta distancia de enlace afectarán sin duda a las integrales de solapamiento directamente implicadas en los mecanismos de transferencia de carga entre cadenas y planos.

#### IV. 7. Conclusiones.

Mediante difracción de rayos-x se ha caracterizado la estructura de una serie de superredes de  $[\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x} \text{ n c.u.} / \text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-5} \text{ c.u.}]_{1000\text{\AA}}$  con espesor de YBCO variable, desde 12 celdas unidad hasta sólo una. La difracción de ángulo bajo muestra que las superredes tienen una calidad estructural elevada, siendo las interfases abruptas y la superficie de la muestra muy plana. Una vez más se pone en evidencia la capacidad de la pulverización catódica de alta presión de producir películas de calidad comparable a las obtenidas por epitaxia de haces moleculares.

El refinamiento estructural de los diagramas de difracción de ángulo alto permite obtener de manera cuantitativa información estructural detallada y fiable, tanto de las constantes de red como distancias interatómicas y parámetros relacionados con el desorden. En este sentido se obtienen resultados inesperados. Las multicapas con capas más delgadas de YBCO no presentan rugosidad interfacial apreciable. Estas capas ultradelgadas, con espesor inferior a tres celdas unidad, presentan un parámetro  $c$  substancialmente deprimido respecto al de una película delgada de YBCO. Esta compresión es más acusada para las capas de YBCO más delgadas, de espesor igual a una sola celda unidad. Esta compresión a lo largo de la dirección perpendicular al plano de crecimiento es debida a la tensión epitaxial por el desacoplo de red con el PBCO. Los parámetros de red del PBCO en el plano son aproximadamente un 1% mayores que los del YBCO. Por este motivo, capas suficientemente delgadas de este último presentan cierta deformación (extensión) de sus constantes de red en el plano, para acoplar con los del PBCO. De esta manera, la dirección perpendicular, el eje- $c$ , resulta comprimido, de acuerdo al efecto de Poisson. El espesor crítico, por encima del cual la estructura se relaja y se recuperan las constantes típicas de películas de YBCO de 1000  $\text{\AA}$  es de 4 celdas unidad.

Estas superredes son perfectamente superconductoras. La temperatura crítica se deprime al disminuir el espesor de YBCO, encontrándose una correlación con el grado de tensión epitaxial acumulada en las capas superconductoras. La superposición de tensiones uniaxiales equivalentes a las tensiones epitaxiales no explica esta depresión de las propiedades superconductoras. También debe descartarse la interdifusión química de Pr en las capas de YBCO como fuente de cambios en la  $T_c$ , puesto que a partir de nuestros resultados es inapreciable.

La causa de este cambio parece estar relacionada con otro hecho. En las capas epitaxialmente tensadas las distintas distancias interatómicas dentro de la celda unidad sufren cambios inhomogéneos, de gran magnitud y sentidos, en algunos casos, opuestos. Estos cambios tan pronunciados tienen importancia vital en la mayoría de las teorías sobre la superconductividad de alta temperatura. Por ejemplo, el ión Ba se aleja de los planos de  $\text{CuO}_2$  y se acerca a las cadenas de  $\text{CuO}$ . Este cambio tan fuerte debe, sin duda, afectar a los mecanismos de transferencia de carga entre cadenas y planos, y en consecuencia, a la densidad de portadores en éstos. La distancia entre planos consecutivos disminuye, lo que debe variar el grado de acople Josephson entre ellos. En este complicado escenario es difícil asociar los cambios en la temperatura crítica a ninguna distancia dentro de la celda en particular, pero es evidente que deberán considerarse al explicar la superconductividad de películas tan delgadas.

#### IV. 8. Referencias

- [1] A. A. R. Fernandes, J. Santamaria, S. L. Bud'ko, O. Nakamura, J. Guimpel, I. K. Schuller, *Phys. Rev. B* **44**, 7601 (1991)
- [2] J. P. Attfield, A. L. Kharlanov, J. A. McAllister, *Nature* **394**, 157 (1998)
- [3] J. D. Jorgensen, S. Pei, P. Lightfoot, D.G. Hinks, B. W. Veal, B. Dabrowski, A.P. Paulikas, R.Kleb. *Physica C* **171**, 93 (1990)
- [4] S. L. Bud'ko, J. Guimpel, O. Nakamura, M. B. Maple, I. K. Schuller, *Phys. Rev B* **46**, 1257 (1992)
- [5] I. K. Schuller, *Nature* **394**, 419 (1998).
- [6] J.-P. Locquet, J. Perret, J. Fompeyrine, E. Machler, J.W. Seo, G. Van-Tendeloo, *Nature* **394**, 453 (1998)
- [7] A. Fartash, M. Grimsditch, E.E. Fullerton, I.K. Schuller. *Phys. Rev. B* **46**, 1257 (1992)
- [8] E. E. Fullerton, J Guimpel, O. Nakamura, I. K. Schuller, *Phys. Rev. Lett.* **69**, 2859 (1992)
- [9] E. E. Fullerton, I. K. Schuller, H. Vanderstraeten, Y. Bruynseraede, *Phys. Rev. B* **45**, 9292 (1992)
- [10] M. Varela, Z. Sefrioui, D.Arias, M.A. Navacerrada, M. A. López de la Torre, M. Lucía, C. León, G.D. Loos, F. Sánchez-Quesada, J. Santamría. *Phys. Rev. Lett.* **83**, 3936 (1999)
- [11] M. Varela, D. Arias, Z. Sefrioui, C. León, C. Ballesteros, J. Santamaría. *Phys. Rev. B* **62**, 12509 (2000)
- [12] J.-M. Triscone, Ø. Fischer. *Rep. Prog. Phys.* **60** 1673 (1997)
- [13] M. Z. Cieplak, S. Guha, S. Vadlamannati, T. Giebultowicz, P. Lindenfeld, *Phys. Rev. B* **50**, 12876 (1994)
- [14] W. E. Pickett, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 1960 (1997)
- [15] M. Lei *et al*, *Phys. Rev. B* **47**, 6154 (1993)
- [16] G. D. Chryssikos, *et al.* *Physica C* **254**, 44 (1995)
- [17] R. J. Cava *et al*, *Physica C* **165**, 419 (1990)
- [18] S. Chakravarty, A. Sudbø, P. W. Anderson, S. Strong, *Science* **261**, 337 (1993); P. W. Anderson, *Science* **268**, 1154 (1995); A. J. Leggett, *Science* **274**, 587 (1996)
- [19] Y. Ohta, T. Tohyama, S. Maekawa, *Phys. Rev. B* **43** 2968 (1991)
- [20] M. H. Whangbo, C. C. Torardi. *Science* **249**, 1143 (1990)

## Capítulo V.

### **CARACTERIZACIÓN DE SUPERREDES DE $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}/\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ POR MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (TEM).**

En este capítulo se describe la caracterización estructural de las superredes de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}/\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  por Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM). Se trata de una herramienta muy potente para estudiar la estructura cristalina a nivel atómico, y es complementaria a la difracción de rayos-x. Mientras que aquellos permiten estudiar la estructura promediada dentro de un volumen del orden de la longitud de coherencia estructural, la microscopía permite caracterizar la estructura a nivel local, permitiendo obtener información a escala atómica sobre el tipo y distribución de los defectos estructurales, no detectables por rayos-x, y sobre la estructura de las interfases. En la literatura ya se ha dedicado un gran esfuerzo a caracterizar la compleja microestructura de estos materiales y también de estas superredes [1-4], por lo que en este capítulo nos centraremos tanto en estudiar las interfases como en localizar los posibles efectos estructurales de la tensión epitaxial, de la misma forma que los relacionados con su relajación.

#### **V. 1. Experimental**

Los microscopios utilizados en los estudios de TEM a lo largo de este trabajo son los modelos Jeol 4000Ex, operado a 400kV y Phillips CM200 operado a 200kV con filamento de emisión de campo y filtro de energías post-columna. Para las imágenes de contraste Z y la mayor parte del trabajo de espectroscopía (EELS) se ha utilizado un microscopio de STEM VG-HB501 operado a 100kV con filamento de emisión de campo y con un espectrómetro PEELS post columna. Para la preparación de las muestras se han empleado los adelgazadores iónicos PIPS de Gatan y el modelo 1010 de Fischione.

## V. 2. Caracterización estructural de multicapas $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}/\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ por TEM.

La microscopía se ha empleado para caracterizar a nivel local las interfases y la estructura de defectos generada por la relajación de la tensión epitaxial. Al efecto se prepararon muestras en sección transversal de las superredes  $[\text{YBCO}_n/\text{PBCO}_5]$ , con  $n$  variando entre 1 y 8 c.u. de YBCO. Describiremos a continuación los principales resultados al respecto.

### V. 2.1 Caracterización de muestras epitaxialmente tensionadas: multicapas $[\text{YBCO}_1/\text{PBCO}_5]_{1000\text{\AA}}$

Las imágenes de TEM de bajos aumentos muestran la uniformidad y la integridad de las capas sobre distancias laterales mayores que miles de Angstroms. Las figuras 1(a) y 1(b) muestran imágenes multihaces a lo largo de la dirección  $[100]$  obtenidas en el microscopio Jeol 4000EX de una multicapa  $[\text{YBCO}_1/\text{PBCO}_5]_{1000\text{\AA}}$  tensionada epitaxialmente.

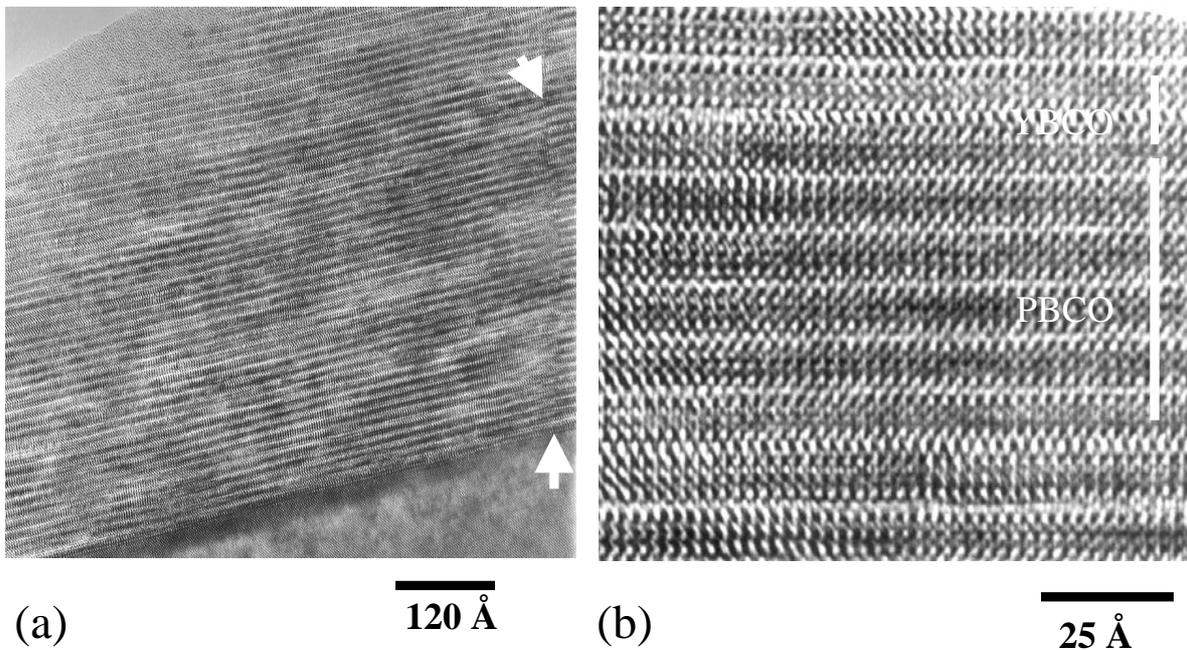


Figura 1: (a) Imagen multihaz de una multicapa  $[\text{YBCO}_1/\text{PBCO}_5]_{1000\text{\AA}}$ , tomada con el eje  $c$  perpendicular al haz de electrones. Marcada con flechas se muestra una frontera de antifase con un desplazamiento de  $c/3$  a lo largo de la dirección  $[001]$ . (b) Imagen de alta resolución de la misma muestra.

Debido a la estructura cristalina tan similar de YBCO y PBCO el contraste composicional es difícil de apreciar. Sin embargo, simulaciones de imagen en condiciones semejantes a las subyacentes en la adquisición de las imágenes experimentales muestran que bajo algunas condiciones el contraste de las capas de YBCO es observable. En la figura 2 se muestra una serie de simulaciones de imagen para esta muestra a lo largo de la dirección [100] para espesores de 5 y 10 nm, y un rango de defoco de 10nm (a), 20nm (b), 30nm (c), 40nm (d) 50nm (e). La estructura cristalina empleada en el cálculo es la correspondiente a capas de YBCO epitaxialmente tensadas obtenidas del refinamiento de XRD, esto es, con parámetros en el plano iguales a los del Pr y distancias interatómicas iguales a las calculadas por el refinamiento de los espectros de rayos x.

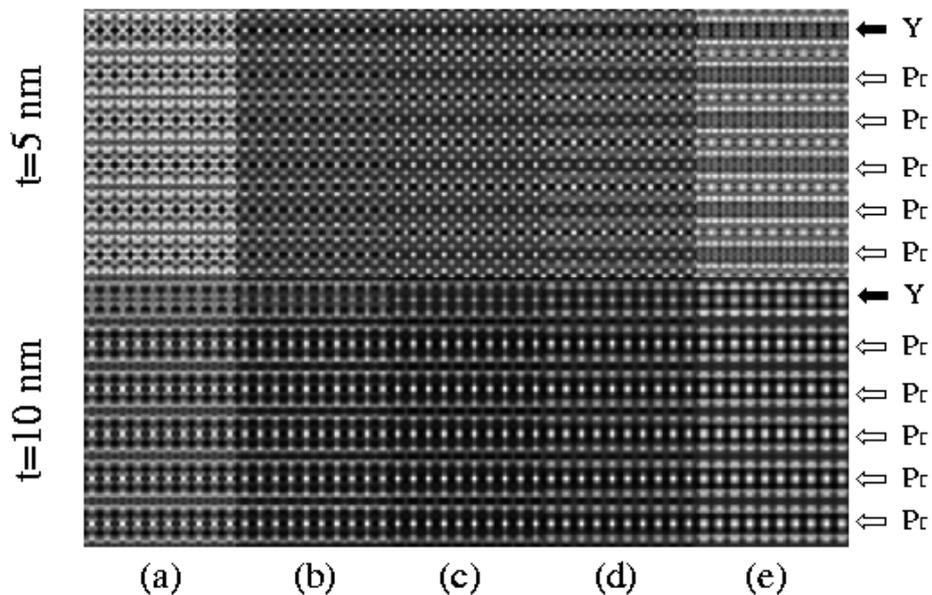


Figura 2: Imágenes simuladas para una multicapa  $[YBCO_1/PBCO_5]_{1000\text{\AA}}$  epitaxialmente tensionada, a lo largo del eje de zona [100] para espesores de 5 y 10 nm y valores de defoco de 10nm (a), 20nm (b), 30nm (c), 40nm (d), 50nm (e). Los planos de Y y de Pr se han marcado con flechas negras y blancas, respectivamente.

La figura 3 muestra una imagen experimental (a) de la misma muestra, junto con la misma imagen filtrada, esto es, tras haber eliminado parte del ruido aleatorio (b) y una simulación (c), correspondiente a un espesor de 5 nm y un defoco de 30 nm. El contraste entre YBCO y PBCO es bastante débil, y difícil de observar en la imagen experimental. Dada la gran extensión espacial de la imagen, es de esperar que a lo largo de la misma haya fluctuaciones en el espesor de la capa en la dirección paralela al haz

de electrones, por lo que el ajuste entre la imagen experimental y los datos sólo es bueno por zonas.

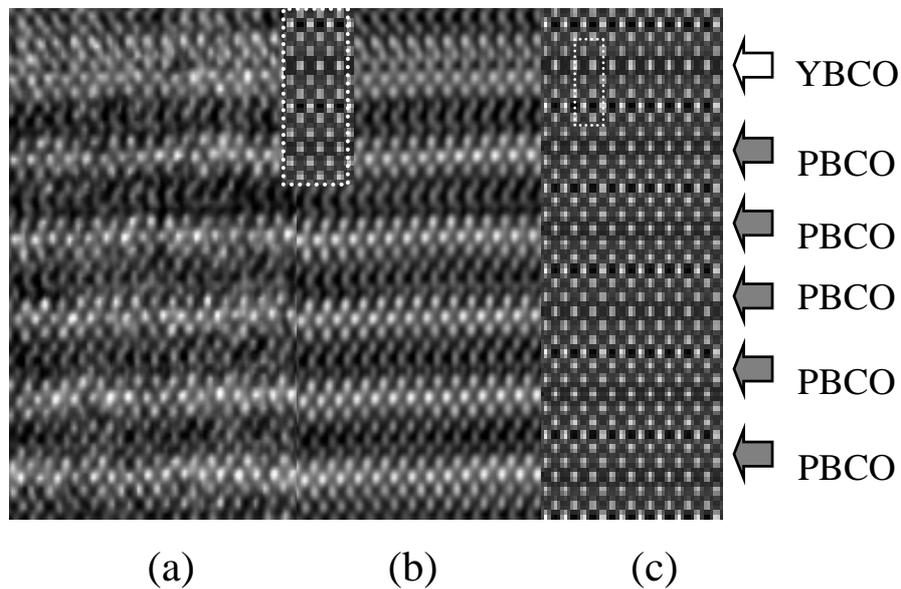


Figura 3: Imagen experimental (a), junto con la misma imagen filtrada (b) de la superred  $[\text{YBCO}_1/\text{PBCO}_5]$ . Sobre esta última se ha superpuesto un recuadro que muestra la imagen simulada. El cálculo completo correspondiente a la supercelda se muestra en (c), a lo largo del eje de zona  $[100]$  para un espesor de 5 nm y un defoco de 30 nm. Un rectángulo marca la celda unidad de YBCO. Las capas de YBCO y de PBCO se han marcado con flechas blancas y grises, respectivamente.

Como se puede observar, la cristalinidad del sistema es buena. El tipo más común de defecto estructural que se observa en estas muestras son fronteras de antifase conservativas con una componente desplazativa igual a  $c/3$  a lo largo de la dirección de crecimiento, como la que se observa en la imagen multihaz de la figura 1(a), marcada con flechas, y en la figura 4 marcada con flechas negras, también para la superred  $[\text{YBCO}_1/\text{PBCO}_5]_{1000\text{\AA}}$  a mayores aumentos. Este tipo de defectos nacen en el substrato debido a la presencia de escalones en el mismo de altura igual a una celda unidad de perovskita. Normalmente desaparecen en la superficie de la película o forman faltas de apilamiento [6]. En la imagen de la figura 4, obtenida en el microscopio Philips CM200, las capas de YBCO de una celda unidad se han marcado con flechas blancas.

Dado que el contraste composicional es débil se estudió la morfología lateral de las capas por EFTEM. En la figura 5 se muestran dos imágenes filtradas en energías (técnica de las dos ventanas -“jump ratio images”) de la misma muestra  $[\text{YBCO}_1/\text{PBCO}_5]_{1000\text{\AA}}$ , tomadas con el haz de electrones perpendicular al eje- $c$ . Para la adquisición de las imágenes se utilizaron los bordes de baja energía Y- $M_{4,5}$  y Pr- $N_{4,5}$ . Estos bordes se encuentran a 157 eV y 113 eV de pérdida de energía respectivamente,

cercanos al pico elástico, y, por tanto, dan una intensidad suficientemente alta para adquirir las imágenes en tiempos cortos minimizando efectos de deriva de la muestra. Para el mapeo de Y se adquirió la imagen antes del borde a 159 eV, y la de después a 277 eV, ambas con una ventana de 10 eV. Las imágenes correspondientes al borde del Pr se adquirieron a 103 eV y 133 eV respectivamente, con una ventana de la misma anchura. Este tipo de imágenes se obtienen del cociente de una imagen tomada después del borde de energía y otra adquirida justo antes del mismo, por lo que se elimina la dependencia del contraste con el espesor de la muestra en la dirección de haz, tan crítico en TEM convencional. La resolución espacial alcanzable está gobernada por varios factores, como la aberración cromática de la lente objetivo y el límite angular impuesto por la apertura de objetivo. La resolución total se puede estimar mediante una expresión que tiene en cuenta todos estos factores [7, 8]. Con una apertura de objetivo de 60  $\mu\text{m}$ , y apertura de condensadora de 100  $\mu\text{m}$ , junto con una energía incidente de 200 kV, hemos estimado la resolución espacial para cada una de las condiciones en que se adquieren las cuatro imágenes necesarias, resumiéndose los resultados en la tabla I.

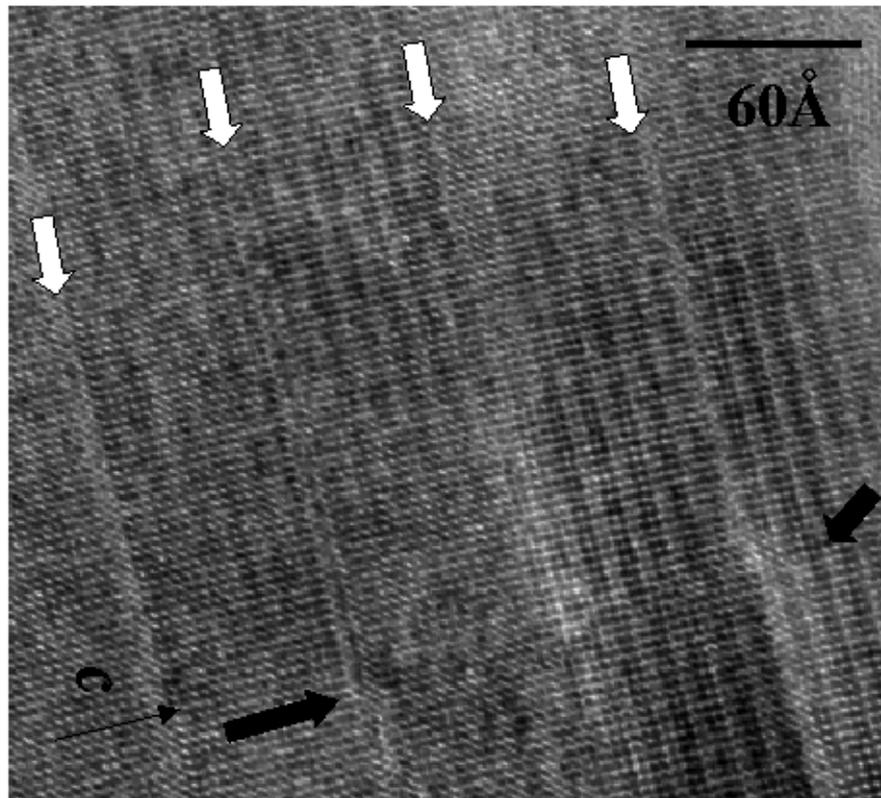


Figura 4: Micrografía de una multicapa  $[\text{YBCO}_1/\text{PBCO}_5]_{1000\text{\AA}}$  próxima al eje de zona [100], para aumentar el contraste composicional. Las capas de YBCO se han marcado con flechas blancas. Se observa una frontera de antifase de desplazamiento igual a  $c/3$ , marcada con flechas negras.

Especie química	Borde de absorción	Posición imagen	Pérdida de energía (eV)	Resolución espacial (nm)
Pr	N <sub>4,5</sub> 113 eV	Pre-borde	103	1.14
Pr	N <sub>4,5</sub> 113 eV	Post-borde	133	0.97
Y	M <sub>4,5</sub> 157 eV	Pre-borde	149	0.91
Y	M <sub>4,5</sub> 157 eV	Post-borde	277	0.69

Tabla I: Resolución espacial teórica para cada una de las cuatro imágenes filtradas en energías según sean adquiridas antes o después del borde de absorción y correspondan al elemento Y o Pr.

Nos movemos en un rango de resolución espacial cercano al nanómetro, lo que permite perfectamente estudiar nuestras multicapas. Con esta resolución espacial se puede conseguir contraste composicional en las imágenes de EFTEM incluso para una capa monoatómica de Y en una multicapa  $[\text{YBCO}_1/\text{PBCO}_5]_{1000\text{\AA}}$ . La figura 5(a) muestra la distribución espacial de Pr, correspondiendo el contraste más claro el de este elemento (capas de PBCO), y el oscuro, a las capas de YBCO. La 5(b) muestra la distribución de Y, mostrando en este caso el contraste opuesto. El contraste más claro denota la presencia de Y, mientras que las capas más oscuras son las de PBCO.

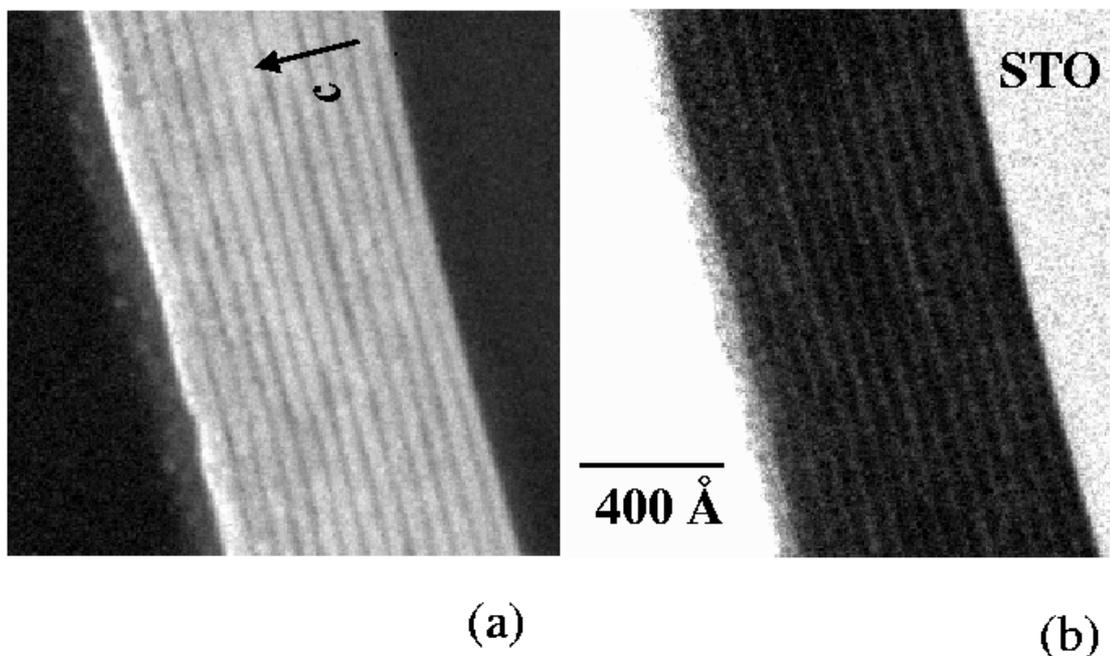


Figura 5: Imágenes filtradas en energías de una multicapa  $[\text{YBCO}_1/\text{PBCO}_5]_{1000\text{\AA}}$ . (a) Distribución espacial de Pr, el contraste oscuro corresponde a las zonas pobres en Pr, es decir, las capas de YBCO. (b) Mapeo de Y, en este caso las capas más claras corresponden con el YBCO.

Ambos bordes de absorción proporcionan información complementaria. En general los mapeos de Y proporcionan un contraste algo más débil, aunque la resolución espacial teórica en este caso mejor que la del Pr. La imagen post-borde se adquiere a una pérdida de energía considerablemente alta, lejos del pico elástico. Por este motivo la señal electrónica es más débil, y es necesario alargar los tiempos de adquisición por lo que estas imágenes suelen ser de peor calidad.

Como se puede observar para esta multicapa epitaxialmente tensada las capas son continuas y planas en distancias laterales del orden de cientos de nanómetros, en buen acuerdo con la ausencia de rugosidad apuntada por los rayos x. Se demuestra que la microscopía filtrada en energías es una técnica muy útil para el análisis de las interfases en este tipo de estructuras, permitiendo obtener información composicional en grandes áreas, ya que se elimina el efecto de la diferencia de espesores.

Para poder estudiar la estructura de las interfases a nivel atómico es necesario trabajar a mayor número de aumentos. El EFTEM deja de ser una técnica útil, ya que aumentar los aumentos implica disminuir el nivel de la señal, y en consecuencia alargar el tiempo de adquisición, lo que deteriora la calidad de las imágenes. La técnica de campo oscuro anular (*Anular Dark Field* - ADF) o contraste Z tiene una resolución mejor y además ofrece un contraste químico basado en la diferencia de número atómico. En este tipo de imágenes los puntos brillantes se corresponden directamente con los átomos de la red cristalina: los átomos más pesados aparecen más brillantes, y los más ligeros, más oscuros [9,10] . En la figura 6(a) se muestra una imagen de nuevo de la multicapa  $[YBCO_1/PBCO_5]_{1000\text{\AA}}$ , tal cual se adquirió, con el haz de electrones perpendicular al eje *c*. En la figura 6(b) se muestra la misma imagen tras eliminar el ruido aleatorio. Las capas de YBCO, que se han marcado con flechas negras, aparecen más oscuras que las capas de PBCO marcadas con flechas blancas. Esto sucede porque el número atómico del Y es más bajo que el del Pr ( $Z_Y=39$ ,  $Z_{Pr}=59$ ). Las cadenas de CuO constituyen la parte de la celda de número atómico promedio más bajo, y por este motivo aparecen más oscuras. Se observa claramente que las interfases entre YBCO y PBCO son atómicamente planas, y coherentes, compartiendo ambos materiales las cadenas de CuO intermedias.

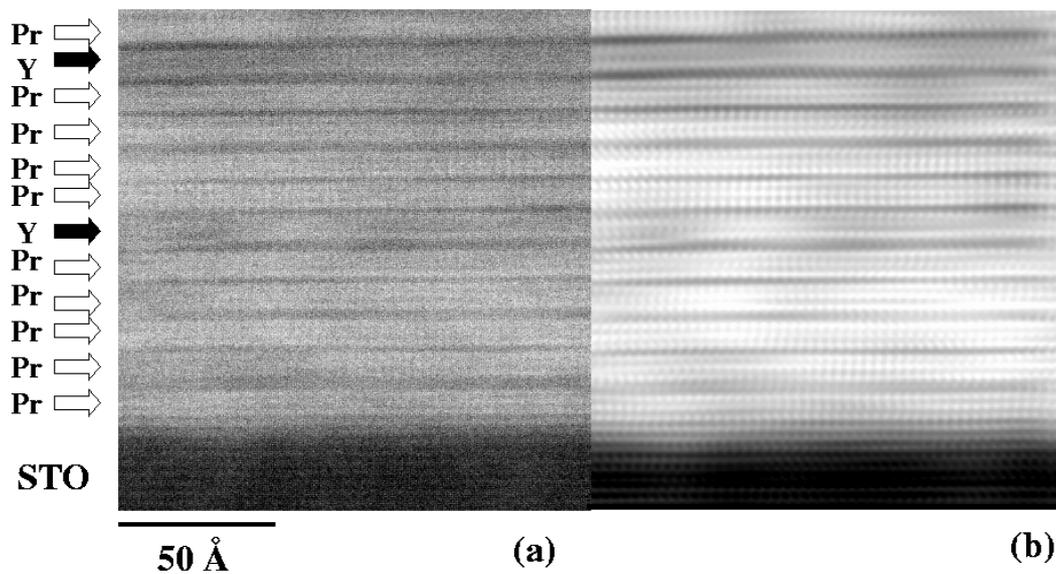


Figura 6: (a) Imagen de contraste-Z de una multicapa  $[YBCO_1/PBCO_5]_{1000\text{\AA}}$ . Las capas de YBCO se han marcado con flechas negras, y las de PBCO, más claras, con flechas blancas. (b) Misma imagen tras filtrar el ruido aleatorio. Los puntos brillantes se corresponden directamente con los iones. Obsérvese que las interfases entre YBCO y PBCO son coherentes.

### V. 2.2 Caracterización de muestras relajadas.

De acuerdo con el refinamiento de los espectros de rayos-x, multicapas con capas de YBCO de espesor inferior a tres celdas unidad presentan efectos de tensión epitaxial debido al desacoplo de red con el PBCO. Al aumentar el grosor del YBCO por encima del espesor crítico (3 c.u.) la tensión se relaja. Los efectos más importantes de la relajación que indican los rayos-x son la recuperación en promedio de las distancias interatómicas y parámetros de red del YBCO típicas de películas delgadas de  $1000\text{\AA}$  y la aparición de cierta rugosidad interfacial. La difracción de rayos-x no es sensible a distribuciones locales de defectos como defectos puntuales, o desorientaciones locales de la red, fronteras de grano, etc. En este epígrafe se va a analizar la estructura de defectos típica que genera la relajación. La aparición de rugosidad en las interfases no se analizará en detalle, ya que será estudiada en de un capítulo posterior.

En la figura 7 se muestra la imagen en sección transversal de una multicapa relajada, de composición nominal  $[YBCO_8/PBCO_5]_{1000\text{\AA}}$ . Esta imagen se ha obtenido con el haz de electrones perpendicular a la dirección de crecimiento, aunque el haz electrónico se ha desviado unos grados del eje de zona [100]. Esta operación aumenta ligeramente el contraste composicional entre capas de YBCO y PBCO [6].

Aunque el contraste entre YBCO y PBCO es débil, se ve que el espesor de la capas fluctúa y se observan escalones interfaciales de altura igual a una celda unidad, confirmando la presencia de rugosidad observada por los rayos x. Con más detalle, en la figura 8 se muestra una imagen de ADF- contraste Z - de la misma muestra. La interfase entre YBCO y PBCO se ha marcado con una línea punteada por claridad. En esta figura se observa claramente la presencia de un escalón abrupto en la interfase, de altura igual a una celda unidad, como ya reportaron otros autores [9]. Es importante remarcar, una vez más, que en esta imagen el contraste claro/oscuero se refiere a número atómico mayor/menor, y que este contraste es una imagen directa de las posiciones de los átomos en la red.

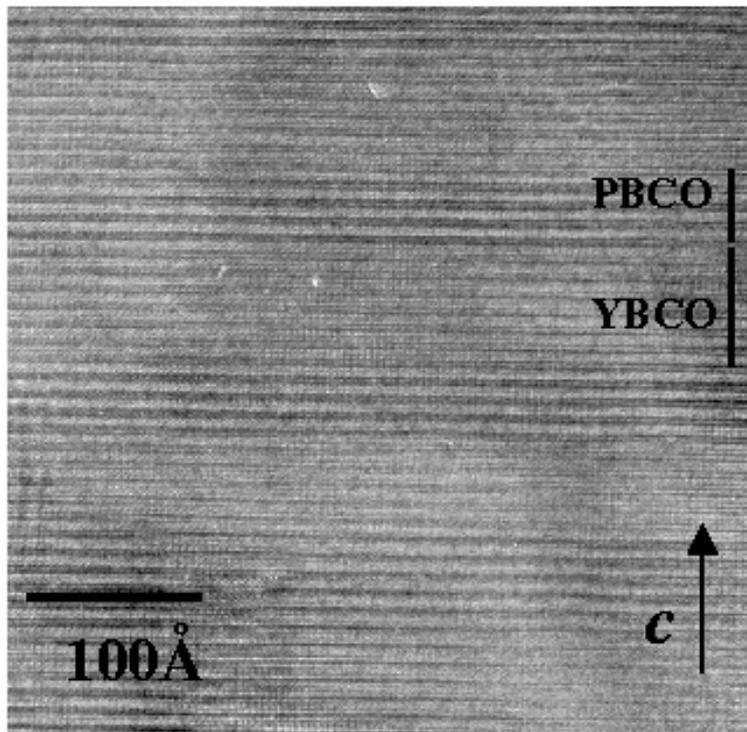


Figura 7: Imagen multihaz de una superred  $[\text{YBCO}_8/\text{PBCO}_5]_{1000\text{\AA}}$  a lo largo del eje de zona  $[100]$ . El haz se ha desviado ligeramente del eje de zona, para aumentar el contraste composicional. Se observan escalones en las interfases.

Imágenes de menores aumentos muestran que la continuidad lateral de las capas de estas superredes relajadas se ve interrumpida esporádicamente por la presencia de microdominios orientados con el eje  $c$  paralelo al substrato, como se observa en la figura 9. La distribución espacial de estos microdominios es inhomogénea, y sus dimensiones son variables. El diagrama de difracción (inset) muestra que la orientación del microdominio es de  $90^\circ$  frente a la película [11]. Aunque este tipo de orientación se

puede obtener con facilidad en películas crecidas a temperaturas substancialmente inferiores (600-700°C) [12,13], su aparición en este tipo de muestras, crecidas a 900°C es anómala.

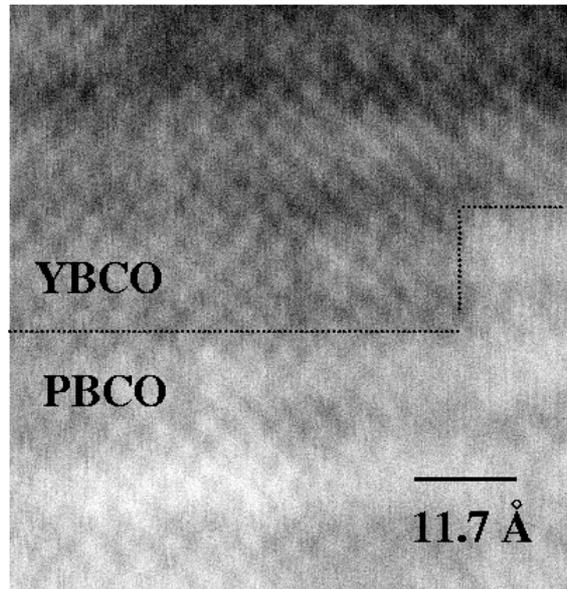


Figura 8: Imagen de contraste Z tomada con el haz perpendicular al eje  $c$  de la interfase YBCO-PBCO en una multicapa  $[\text{YBCO}_8/\text{PBCO}_5]_{1000\text{Å}}$ . La interfase se ha señalado con una línea punteada. Obsérvese la presencia de un escalón abrupto en la interfase, de altura igual a una celda unidad.

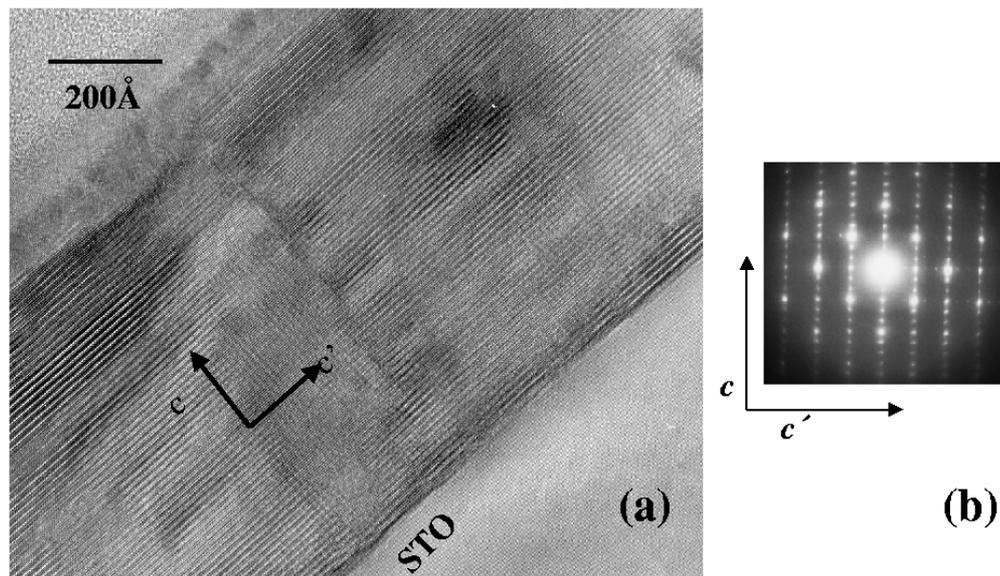


Figura 9: (a) Imagen multihaz de baja magnificación de la misma superred, donde se muestra un microdominio orientado con el eje  $c$  paralelo al sustrato. (b) Diagrama de difracción de electrones, mostrando que la orientación de los microdominios respecto a la película es de  $90^\circ$ .

La figura 10 muestra un mapa de Pr tomado mediante microscopía electrónica filtrada en energías, utilizando los mismos bordes de energía que en el análisis de muestras tensionadas. Los microdominios “*c*-paralelo” preservan el perfil de composición de la multicapa, y constituyen por tanto un factor intrínseco al crecimiento de la muestra. El hecho de que este tipo de dominios aparezcan exclusivamente en muestras relajadas indica que pueden constituir un mecanismo alternativo para la relajación de la tensión epitaxial. El crecimiento con el eje-*c* paralelo al substrato disminuye el desacoplo de parámetros de red entre YBCO y PBCO (0.7% al o largo del eje-*a* y 1.1% a lo largo del eje-*b*), de hecho éste se reduce a un 0.5% a lo largo del eje-*c* para crecimiento con el eje-*c* paralelo al substrato (como se puede observar en el esquema adjunto a la figura 10). En estas muestras también aparecen fronteras de antifase de componente desplazativa igual a *c*/3 debidas a escalones en la superficie del substrato, con un espaciado típico de 100-200 nm, al igual que se observa en muestras tensadas.

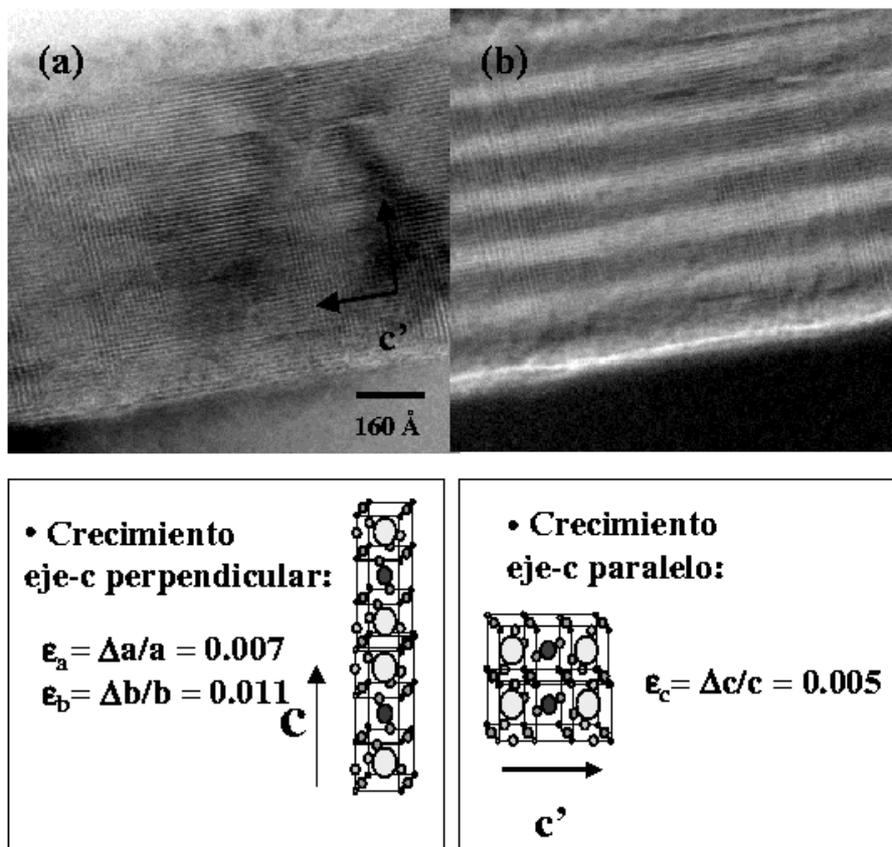


Figura 10: (a) Imagen de campo claro de una multicapa  $[YBCO_8/PBCO_5]_{1000\text{\AA}}$ , mostrando varios microdominios con orientación eje-*c* paralelo al substrato. (b) Mapa de la distribución espacial del Pr. Los microdominios preservan la modulación química de la multicapa. Esta orientación minimiza el desacoplo de red en el plano de la interfase entre YBCO y PBCO.

### V. 3. Conclusiones.

A lo largo de este capítulo se ha presentado el análisis estructural de superredes  $[\text{YBCO}_n/\text{PBCO}_5]_{1000\text{\AA}}$  tanto tensadas epitaxialmente como relajadas por microscopía electrónica de transmisión. El estudio muestra que, en buen acuerdo con los resultados obtenidos del análisis de los espectros de difracción de rayos x, las multicapas crecen epitaxialmente, con el eje  $c$  perpendicular al sustrato, y muestran buena cristalinidad y buena morfología lateral de las capas.

Como ejemplo de superred tensionada epitaxialmente se ha presentado los resultados de una muticapa típica de composición  $[\text{YBCO}_1/\text{PBCO}_5]_{1000\text{\AA}}$ . Las capas en esta muestra son planas, sobre las distancias laterales observadas, del orden de cientos de nanómetros. Las interfases entre YBCO y PBCO son coherentes, compartiendo ambos materiales las cadenas de CuO superiores / inferiores de la celda en el plano de la interfase. El principal tipo de defecto estructural que se encuentra en estas muestras son fronteras de antifase de componente desplazativa igual a  $c/3$ , que surgen de escalones del sustrato, y mueren en la superficie de la película o en faltas de apilamiento en el interior de la misma.

Las muestras relajadas también muestran este tipo de fronteras. Además, presentan interfases rugosas, con escalones de altura igual a una celda unidad. En este caso se han detectado distribuciones inhomogeneas de microdominios orientados con el eje- $c$  paralelo al sustrato. Estos microdominios preservan el perfil composicional de la multicapa, y sólo aparecen en muestras relajadas. El crecimiento con el eje- $c$  paralelo proporciona un desajuste de parámetros de red menor entre YBCO y PBCO que el crecimiento con el eje- $c$  perpendicular al sustrato. Se deduce pues que estos microdominios, junto con la aparición de escalones en las interfases, son los principales tipos de defectos estructurales generados por la relajación de la tensión epitaxial.

#### V. 4. Referencias

- [1] C. L. Jia, A. Thust, G. Jakob, K. Urban. *Ultramicroscopy* **49** (1993) 330.
- [2] C.L. Jia, B. Kabius, H. Soltner, U. Poppe, K. Urban. *Physica* **C172**, 81 (1990).
- [3] C.L. Jia, B. Kabius, H. Soltner, U. Poppe, K. Urban, J. Schubert, C. Buchal. *Physica* **C167**, 463 (1990)
- [4] P. Buseck, J. Cowley, L. Eyring. “High Resolution Transmission Electron Microscopy and associated techniques”. Oxford University Press (1992)
- [5] K. Ishikuza, N. Uyeda, *Acta Crys*, **A33** 740 (1977)
- [6] C.L. Jia, H. Soltner, G. Jacob, T. Hahn, H. Adrian, K. Urban. *Physica* **C210**, 1, (1993)
- [7] O.L. Krivanek, M.K. Kundman, K. Kimoto. *J. Microsc.* **180** 277 (1995)
- [8] G. Kothleiner, F. Hofer. *Micron* (1998)
- [9] S. J. Pennycook, M. F. Chisholm, D. E. Jesson, D. P. Norton, D. H. Lowndes, R. Feenstra, H. R. Kerchner, J. O. Thomson. *Phys. Rev. Lett.* **67** 765 (1991).
- [10] S.J. Pennycook, P.D. Nellist. “Impact of electron and Scanning Probe Microscopy on Materials Research” pp 161-207. Kluwer Academic Publishers (Holanda, 1999)
- [11] M. Varela, C. Ballesteros, W. Grogger, K. M. Krishnan, D. Arias, Z. Sefrioui, C. León, J. Santamaría. *Journal of Alloys and compounds*. En prensa.
- [12] F. Miletto Granozio, M. Saluzzo, U. Scotti di Uccio, I. Maggio-Aprile, Ø. Fischer. *Phys. Rev. B* **61** (2000) 756.
- [13] C. Ballesteros M.E. Gómez, J.I. Martín, M. Vélez, P. Prieto, J.L. Vicent. *Thin Solid Films* 2000. In press.

## Capítulo VI.

# ESTRUCTURA INTERFACIAL Y MECANISMOS MICROSCÓPICOS DE CRECIMIENTO DE CAPAS ULTRADELGADAS DE $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ .

La comprensión de los mecanismos microscópicos involucrados en el crecimiento epitaxial, y su impacto sobre las propiedades fundamentales de películas ultradelgadas ha sido y es uno de los objetivos principales de la física de materiales y superficies. En el campo de la superconductividad de alta temperatura hay gran número de estudios fundamentales basados en medidas realizadas sobre capas de YBCO de grosor igual a una sola celda unidad. Estas capas ultradelgadas constituyen un interesante sistema para estudiar efectos de dimensionalidad, dinámica de vórtices, y en general para investigar los mecanismos responsables de la superconductividad de alta temperatura en sí misma [1,2]. Sin embargo, la posibilidad de crecer coherentemente películas de YBCO de una celda unidad de espesor sobre largas dimensiones laterales se ha debatido intensamente durante los últimos años, y es un problema que aún permanece abierto [3-6]. Dado que la integridad estructural y las propiedades físicas de estas capas tan delgadas pueden verse seriamente afectadas por el modo de crecimiento, la investigación de éste último tiene un interés fundamental. Además este problema no resuelto atañe a una clase muy amplia de óxidos de carácter iónico, superconductores, aislantes, óxidos magnéticos como las manganitas, etc. En la raíz del mismo subyace un interrogante doble de interés fundamental: ¿cuál es el modo de crecimiento y cuál es la unidad estructural básica involucrada en el proceso?.

### VI. 1. El problema de los mecanismos de crecimiento en óxidos iónicos complejos.

La deposición de materiales semiconductores, metales y óxidos en película delgada sobre un sustrato ha sido profundamente analizada, mediante técnicas *in-situ* como RHEED, o *ex-situ*, como TEM, STM etc. habiéndose propuesto varios modelos que explican los mecanismos microscópicos responsables del crecimiento epitaxial. En

todos ellos hay un factor clave que determina tanto el modo de crecimiento como la morfología final de la película, y es el desacoplo de parámetros de red entre película y substrato. Se han propuesto tres modos básicos [7], ilustrados en la figura 1: bidimensional o “capa-a-capa” (Frank-van der Merwe) (a), tridimensional o por nucleación de islas (Volmer-Weber) (b) o capa-a-capa seguido de formación de islas (Stranski-Krastanov). (c). El crecimiento capa-a-capa propiamente dicho tiene lugar típicamente para sistemas con desacoplo de red muy pequeño, mientras que el crecimiento por islas puro se da en sistemas con desacoplo de red grande. En caso intermedio, la deposición en los estadios iniciales tiene lugar capa a capa, acomodándose el desacoplo de red en el plano mediante la deformación elástica de la red cristalina de la capa. Para espesores superiores a un valor crítico la tensión se relaja y el crecimiento se da mediante la formación de islas.

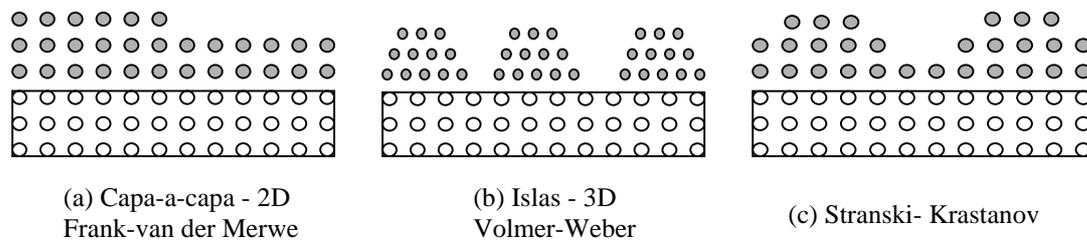


Figura 1: Esquema de los tres principales modos de crecimiento epitaxial para película delgada.

Los experimentos de RHEED realizados *in-situ* que muestran fuertes oscilaciones durante el crecimiento epitaxial se interpretan como síntoma de un crecimiento bidimensional, capa a capa, de manera que cada capa monoatómica no comienza a crecer hasta que la capa previa se ha depositado totalmente. Se ha establecido que éste es el modo de crecimiento de algunos semiconductores obtenidos por epitaxia de haces moleculares. En estas condiciones se pueden obtener heteroestructuras con interfases abruptas, planas a escala atómica, característica muy deseable para el diseño de dispositivos varios.

El problema en el caso del crecimiento de óxidos iónicos complejos, como los cupratos superconductores, es más complejo. La complicada estequiometría y la necesidad de que se preserve localmente la neutralidad de carga durante el crecimiento imponen severas restricciones al crecimiento bidimensional, monocapa-a-monocapa atómica. Aunque diversos experimentos de RHEED han observado la presencia de fuertes oscilaciones, síntoma de un crecimiento bidimensional, se han propuesto

interpretaciones diferentes, y contradictorias [2,4,6]. Otras observaciones posteriores al crecimiento obtenidas mediante técnicas *ex-situ* no han ayudado a definir cuál es el mecanismo de crecimiento, sino que han alimentado la controversia al respecto. Por una parte se ha propuesto un mecanismo *capa-a-cap*, tal que cada monocapa atómica se depositaría independiente y controladamente. De acuerdo a este modelo los sucesivos planos atómicos irían depositándose verticalmente de acuerdo a la secuencia CuO-BaO-CuO<sub>2</sub>-Y-CuO<sub>2</sub>-BaO-CuO-BaO-... etc, tal como se muestra en la figura 2, y no sería posible definir o controlar cuál es la última capa atómica que se ha depositado [2,5,8] Dado el carácter iónico de estas especies, un crecimiento puramente bidimensional *capa-a-cap* violaría la conservación de la neutralidad de carga eléctrica a nivel local. Por este motivo, se ha propuesto un mecanismo alternativo para películas delgadas de óxidos complejos.

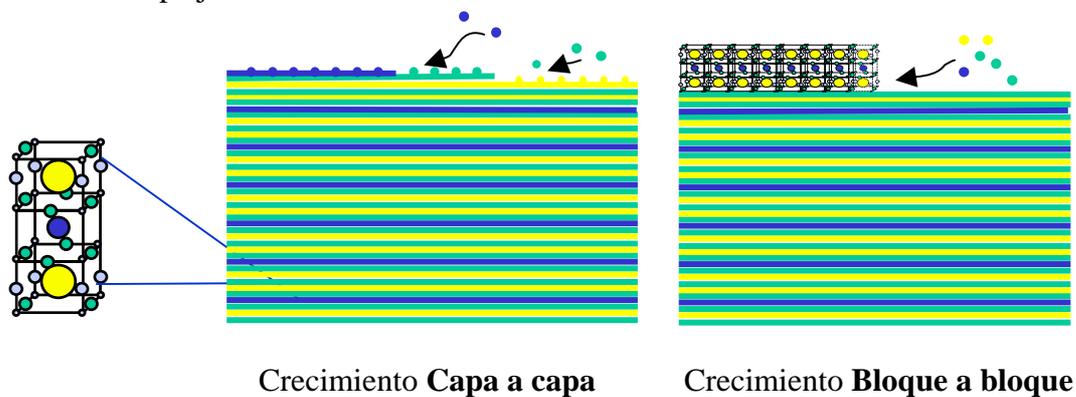


Figura 2: Esquema correspondiente a los dos mecanismos microscópicos de crecimiento propuestos para óxidos complejos. Por una lado, un crecimiento monocapa tras monocapa atómica, o *capa-a-cap*, de manera semejante a los semiconductores, y, por otro, el modelo denominado *bloque-a-bloque*, en el que suficiente material ha de estar presente para que tenga lugar la nucleación de una celda unidad completa, de manera que la capa crece lateralmente mediante la deposición sucesiva de bloques, de tamaño igual a una celda unidad.

El mecanismo alternativo se puede describir como una deposición *bloque-a-bloque*, en el cual suficiente cantidad de material habría de estar presente para que se deposite una celda unidad completa, de manera que la unidad estructural mínima sobre la que se basa el proceso de crecimiento sería una celda unidad completa del material, que preservaría tanto la neutralidad de carga como la estequiometría [6]. La difusión de las especies químicas sobre la superficie caliente del sustrato (típicamente  $T_{\text{sustrato}} > 700^{\circ}\text{C}$  durante la deposición de estos óxidos) proporcionaría el transporte de masa necesario para que la capa crezca coherentemente sobre largas distancias laterales, de manera bidimensional y mediante la deposición sucesiva de bloques de tamaño igual a una celda unidad completa, como se ilustra en la figura 2.

## VI. 2. Experimental.

### VI. 2.1 Caracterización de la estructura interfacial: Difracción de rayos-x (XRD) y Microscopía Electrónica de Transmisión Filtrada en Energías (EFTEM).

El estudio del modo de crecimiento de capas ultradelgadas requiere una caracterización estructural y química *cuantitativa* capaz de promediar información sobre escalas laterales relevantes. En este trabajo se presenta una nueva aproximación, consistente en un análisis *ex-situ* de carácter cuantitativo, tanto estructural como composicional, de capas ultradelgadas de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  de espesores nominales fraccionarios, esto es, iguales a un número de celdas unidad no entero, crecidas en superredes epitaxiales de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}/\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ . El análisis de superredes de composición nominal fraccionaria resulta determinante a la hora de encontrar una evidencia directa que identifique el mecanismo de crecimiento concreto, ya que bajo un modo de crecimiento u otro se obtendría una morfología final de la capa distinta. Por ejemplo, si depositamos media celda unidad de YBCO, bajo un modo de crecimiento *capa-a-capo* obtendríamos algo parecido a una aleación  $\text{Y}_x\text{Pr}_{1-x}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ , mientras que si el mecanismo de crecimiento fuese *bloque-a-bloque* resultaría una distribución discontinua de islas de YBCO de espesor igual a una celda unidad completa.

Las muestras se analizaron por XRD (utilizando una vez más el código SUPREX [9]) y por EFTEM. Esta última técnica permite estudiar en el espacio real las excitaciones electrónicas características de los distintos elementos químicos, y se puede obtener un mapa de la distribución espacial del elemento deseado con buena resolución. Este tipo de medidas se pueden realizar en un microscopio electrónico de transmisión equipado con un filtro de pérdida de energías de electrones, y, según los parámetros del microscopio y del elemento a analizar se pueden alcanzar resoluciones espaciales por debajo de 1 nm. Todas las investigaciones de EFTEM se han realizado sobre multicapas en sección transversal, en un microscopio Philips CM200/FEG equipado con un filtro post columna (Gatan Imaging Filter, GIF). Tal como se ha descrito en capítulos anteriores, en la adquisición de las imágenes se han empleado los bordes de baja pérdida de energía de Y y Pr, utilizando la técnica de las dos ventanas (jump ratio images) [10,11]. La resolución alcanzada permite detectar los planos [001], así como diferenciar individualmente las celdas unidad de YBCO y PBCO a lo largo de la dirección de crecimiento.

## **VI. 2.2 Muestras: Superredes $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}/\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ con capas de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ de espesor fraccionario.**

Las muestras se han crecido sobre sustratos de  $\text{SrTiO}_3$  (100) a una temperatura de  $900^\circ\text{C}$  y una presión de oxígeno puro de 3.4 mbar en el sistema de pulverización catódica descrito en el capítulo 1. En estas condiciones, la velocidad de crecimiento del YBCO es tan lenta (0.013 nm/s) que es posible controlar el espesor de la capa de manera precisa, y permite incluso crecer espesores muy inferiores a una celda unidad de YBCO. Para este estudio se ha crecido una serie de multicapas de periodo corto, de composición nominal  $[\text{YBCO}_{n \text{ c.u.}}/\text{PBCO}_{5 \text{ c.u.}}]_{1000\text{\AA}}$  con espesores variables de YBCO, siendo  $n=0.2, 0.5, 0.8, 1, 1.2, 1.5, 1.7,$  y 2 celdas unidad.

## **VI. 3. Mecanismos de crecimiento microscópicos**

### **VI. 3.1. Rugosidad coherente y crecimiento lateral.**

Los espectros de difracción de rayos-x de ángulo bajo y ángulo alto correspondientes a la serie de superredes  $[\text{YBCO}_n/\text{PBCO}_5]_{1000\text{\AA}}$  con  $1 < n < 2$  c.u. de YBCO se muestran en la figura 3. La longitud de coherencia estructural determinada de la anchura de los picos de Bragg es aproximadamente de  $800\text{\AA}$ , cercana al espesor total de la muestra. La figura 3(a) muestra los espectros de ángulo bajo de una serie de multicapas con  $n = 2, 1.5$  y  $1.2$  celdas de YBCO, de arriba abajo respectivamente. Las oscilaciones de espesor presentes en los espectros corresponden al espesor total de la película ( $\sim 1000\text{\AA}$ ) y denotan una planitud superficial del orden de una celda unidad. Los picos de superred son estrechos, indicando que las interfases también son bien planas sobre largas distancias laterales. Como se puede observar para la multicapa con  $n = 2$ , esto es, con grosor igual a un número entero de celdas unidad de YBCO, los satélites de ángulo bajo, numerados con el índice entero  $m$ , convergen perfectamente con los correspondientes al pico de Bragg, indexados como  $n$ . En cambio, las muestras con capas no enteras de YBCO,  $n = 1.5$  y  $n = 1.2$ , muestran un claro desdoblamiento de los picos satélite. Este mismo efecto se observa en los diagramas de difracción de ángulo alto, que se muestran en la figura 3(b) para una serie de muestras con  $n=2, 1.7, 1.5, 1.2,$  y 1 celdas unidad de YBCO de arriba abajo. Para ángulo alto, los picos

correspondientes a la estructura de superred están relacionados con la longitud de modulación,  $\Lambda = N_A c_A + N_B c_B$ , donde  $c_A$ ,  $c_B$ ,  $N_A$ , y  $N_B$  son los parámetros de red y el número de celdas unidad de ambos materiales A y B respectivamente. La posición angular de estos picos satélite está determinada por el parámetro de red promedio  $c = \Lambda / (N_A + N_B)$ . A partir de las relaciones anteriores los máximos de difracción se observan para vectores de dispersión  $\mathbf{q}$  que cumplan  $q = 2\pi n/c \pm 2\pi m/\Lambda$ , donde  $n$  y  $m$  son números enteros. En consecuencia, si la longitud de modulación es igual a un múltiplo no entero del parámetro de red promedio de la superred la serie de picos satélite correspondientes a picos de Bragg adyacentes no se superpondrán los unos con los otros [12]. Estas muestras son inconmensurables, ya que la longitud de modulación de la superred no conmensura con el parámetro de red subyacente.

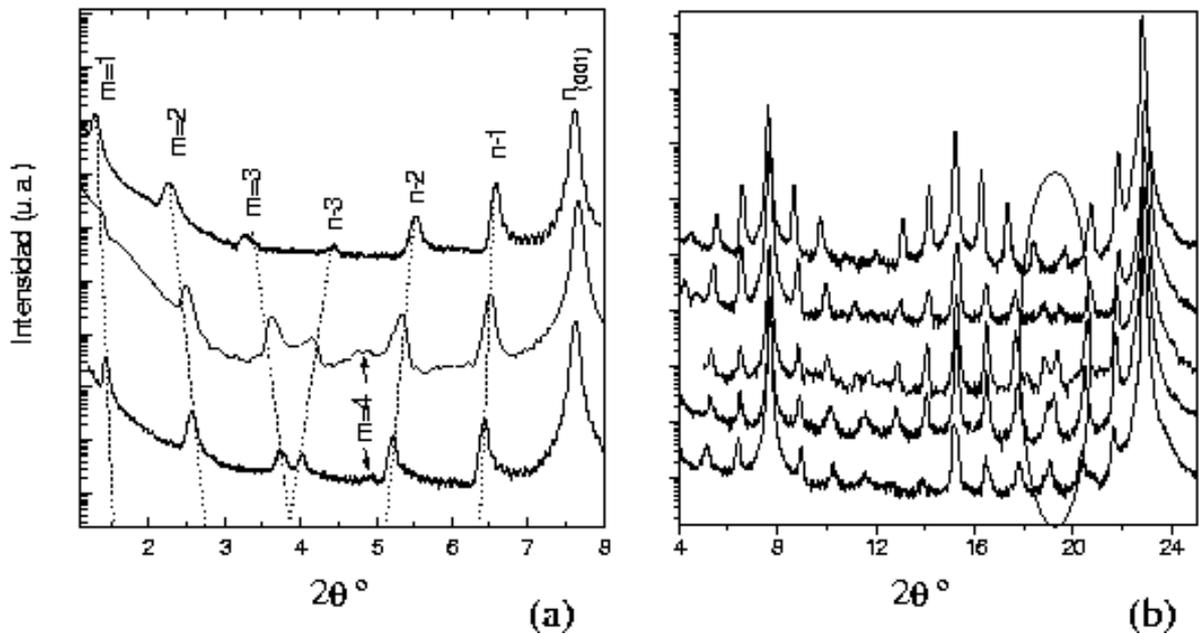


Figura 3: (a) Espectros de ángulo bajo de una serie de multicapas  $[\text{YBCO}_{n \text{ c.u.}}/\text{PBCO}_{5 \text{ c.u.}}]_{1000\text{\AA}}$  con  $n = 2, 1.5$  y  $1.2$  c.u. de YBCO de arriba abajo. Los satélites de ángulo bajo se han indexado como  $m$ , mientras que los correspondientes al pico de Bragg se han indexado como  $n$ . Obsérvese que ambas series sólo convergen para muestras con capas de YBCO enteras. (b) Espectros de ángulo alto para una serie de multicapas de composición nominal  $n = 2, 1.7, 1.5, 1.2,$  y  $1$  celdas unidad de YBCO de arriba abajo respectivamente. El desdoblamiento de los máximos de difracción en las muestras inconmensurables es notable (marcado con línea punteada)

En presencia de saltos o escalones en las interfases (o desorden de tipo escalón), esta modulación “no entera” es el resultado fluctuaciones aleatorias en el espesor de las capas alrededor de un valor promedio, con una desviación estándar que cuantifica la rugosidad asociada al desorden de tipo escalón. El carácter aleatorio de la rugosidad provoca un ensanchamiento de los picos satélite y oscurece el desdoblamiento de los picos en la mayoría de los casos. Sin embargo, el análisis de los espectros

correspondientes a muestras con capas delgadas de YBCO ( $n < 3$  c.u.) de grosor igual a un número entero de celdas unidad muestra una total ausencia de rugosidad aleatoria (ver capítulo 4). En ausencia de desorden de tipo escalón el espesor de las capas no fluctúa de manera aleatoria, y los patrones de difracción muestran picos satélite intensos y estrechos. En multicapas de composición inconmensurable los picos satélite muestran un evidente desdoblamiento, como se puede observar en la figura 3(b), confirmando la deposición controlada de un número de capas de YBCO no entero. Pese a la inevitable presencia de escalones en las interfases, esta rugosidad muestra un carácter *coherente* [12] cambiando la composición interfacial de manera coherente de plano interfacial a plano interfacial. Para explicar este comportamiento se muestra en la figura 4 un esquema correspondiente a una multicapa de composición nominal promedio [YBCO<sub>1.2</sub>/PBCO<sub>5</sub>]. Mientras que la figura 4(a) muestra una posible estructura de la superred que resultaría de una deposición alterna con carácter aleatorio de 1.2 capas de YBCO y 5 capas de PBCO, con una composición aleatoria de los planos interfaciales, la figura 4(b) muestra el caso ideal de un crecimiento coherente, cambiando la composición de los planos interfaciales de manera controlada de una bicapa a la sucesiva, lo que resulta en una rugosidad con un carácter coherente.

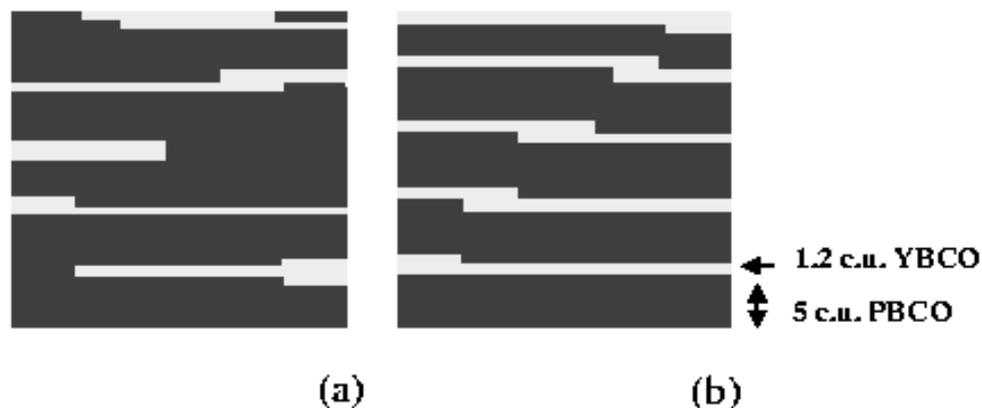


Figura 4: Esquemas correspondientes a una multicapa de composición [YBCO<sub>1.2 c.u.</sub> /PBCO<sub>5 c.u.</sub> ] según el carácter del crecimiento. (a) Crecimiento incoherente, que resulta en fluctuaciones aleatorias del espesor de las capas. (b) Crecimiento coherente, resultado de la deposición controlada de capas no enteras.

El comportamiento observado es una evidencia de que el crecimiento es bloque a bloque, y además con un carácter bidimensional (**bloque a bloque 2D** [13]). Así, depositar una capa cuyo espesor nominal corresponda a número no entero de celdas unidad significa crecer capas con escalones interfaciales de altura igual a una celda unidad completa separando porciones de capa con espesores que sí que corresponden a

números enteros, de manera que el promedio estructural coincida con la composición nominal de la superred.

Esta hipótesis se confirma con el crecimiento de multicapas con capas de YBCO de espesor menor que una celda unidad. En la figura 5 se presentan los espectros  $\theta$ - $2\theta$  correspondientes a una serie de superredes  $[\text{YBCO}_n/\text{PBCO}_5]_{1000\text{\AA}}$  con  $n=1, 0.5$  y  $0.2$  c.u. de YBCO. Las líneas verticales que se han marcado muestran que la longitud de modulación permanece constante para todas las muestras, y es igual a  $70 \text{\AA}$ , que es la modulación de una multicapa de composición  $[\text{YBCO}_1/\text{PBCO}_5]_{1000\text{\AA}}$ . En otras palabras, crecer espesores de YBCO nominalmente inferiores a una celda unidad significa crecer una distribución discontinua de islas de YBCO de altura igual a la celda unidad completa. De alguna manera se puede interpretar la estructura como una superposición de bloques  $\text{YBCO}_1/\text{PBCO}_5$  y  $\text{YBCO}_0/\text{PBCO}_5$  como se muestra en el esquema adyacente, donde los bloques  $\text{YBCO}_0/\text{PBCO}_5$  no contribuyen a formar ninguna modulación de superred aunque añaden desorden en la dirección de crecimiento, reduciendo la intensidad de los picos satélite. Esto solo es posible si la unidad estructural mínima sobre la que se basa el crecimiento, esto es, los ladrillos que iríamos colocando para construir la pared, es una celda unidad completa, aunque la capa de YBCO no recubre completamente la superficie del sustrato.

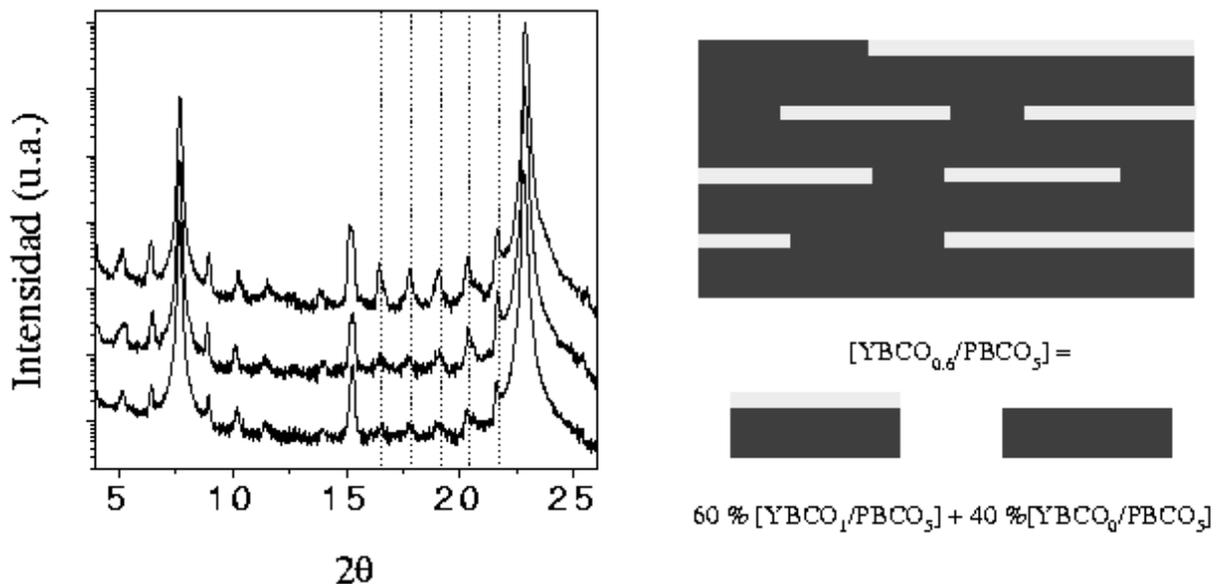


Figura 5: Espectros de una serie de multicapas  $[\text{YBCO}_{n \text{ c.u.}}/\text{PBCO}_{5 \text{ c.u.}}]_{1000\text{\AA}}$  con  $n = 1, 0.5$  y  $0.2$  celdas unidad de arriba a abajo. Nótese que todas presentan la misma modulación que una multicapa  $\text{YBCO}_1/\text{PBCO}_5$ . Este resultado denota que en estas muestras crece una capa de YBCO de grosor igual a una celda unidad, aunque no recubre totalmente el sustrato. Como explicación véase el esquema adjunto, en que se explica la situación para una muestra  $\text{YBCO}_{0.6}/\text{PBCO}_5$ .

### VI. 3.2 Análisis por EFTEM: Evidencia directa del crecimiento *bloque-a-bloque*

La figura 6 muestra un par de imágenes de EFTEM obtenidas mediante la técnica “jump-ratio” correspondientes a una multicapa  $[\text{YBCO}_2/\text{PBCO}_5]_{1000\text{\AA}}$  empleando los bordes de ionización, Pr-N<sub>4,5</sub> y Y- M<sub>4,5</sub> junto con los correspondientes perfiles de línea. En esta superred, en que el grosor de la capa de YBCO es un número entero de celdas unidad se observa una capa perfectamente plana de grosor uniforme. Cierta cantidad de contraste elástico se transfiere a las imágenes, por lo que se pueden observar los planos [001] de la red, y por tanto, diferenciar las celdas unidad individuales a lo largo de la dirección de crecimiento. Este contraste no es sensible al elemento químico, y se observa tanto en el mapa de Y como en el de Pr. Como es de esperar, ambos mapas presentan información complementaria.

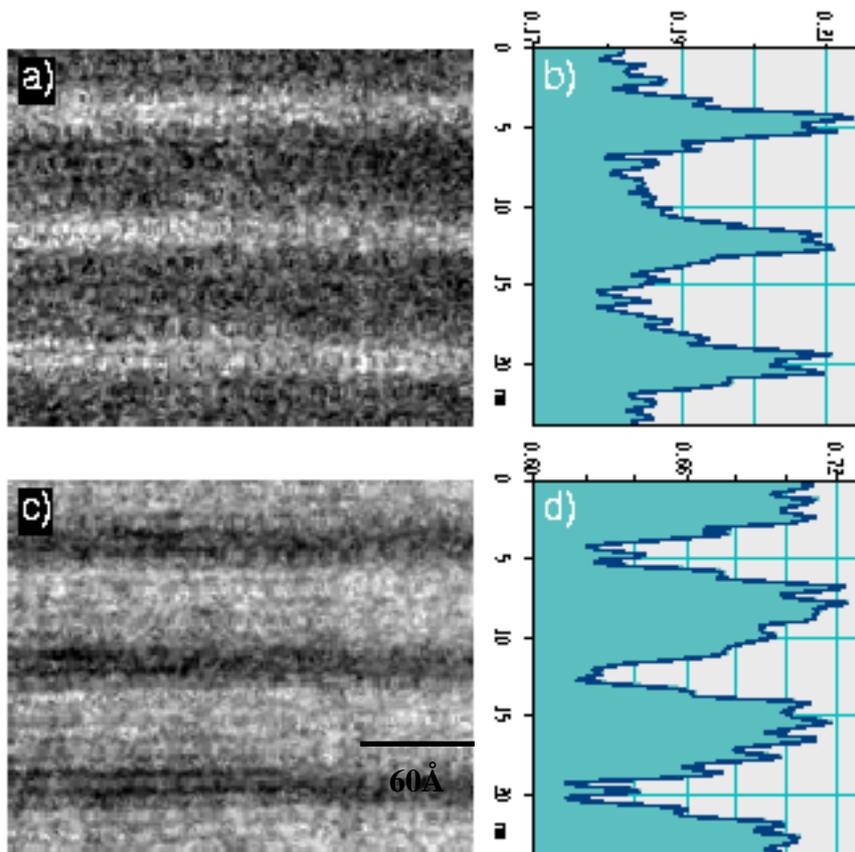


Figura 6: Imágenes “jump-ratio” y perfiles de línea correspondientes utilizando una ventana de anchura de 50 píxeles para una superred  $[\text{YBCO}_{2\text{ c.u.}}/\text{PBCO}_{5\text{ c.u.}}]_{1000\text{\AA}}$ . (a) Mapa de Y utilizando el borde Y-M<sub>4,5</sub> (b) Perfil de línea a lo largo de esta imagen. (c) Mapa de Pr utilizando el borde Pr-N<sub>4,5</sub> (d) Perfil de línea a lo largo de esta imagen.

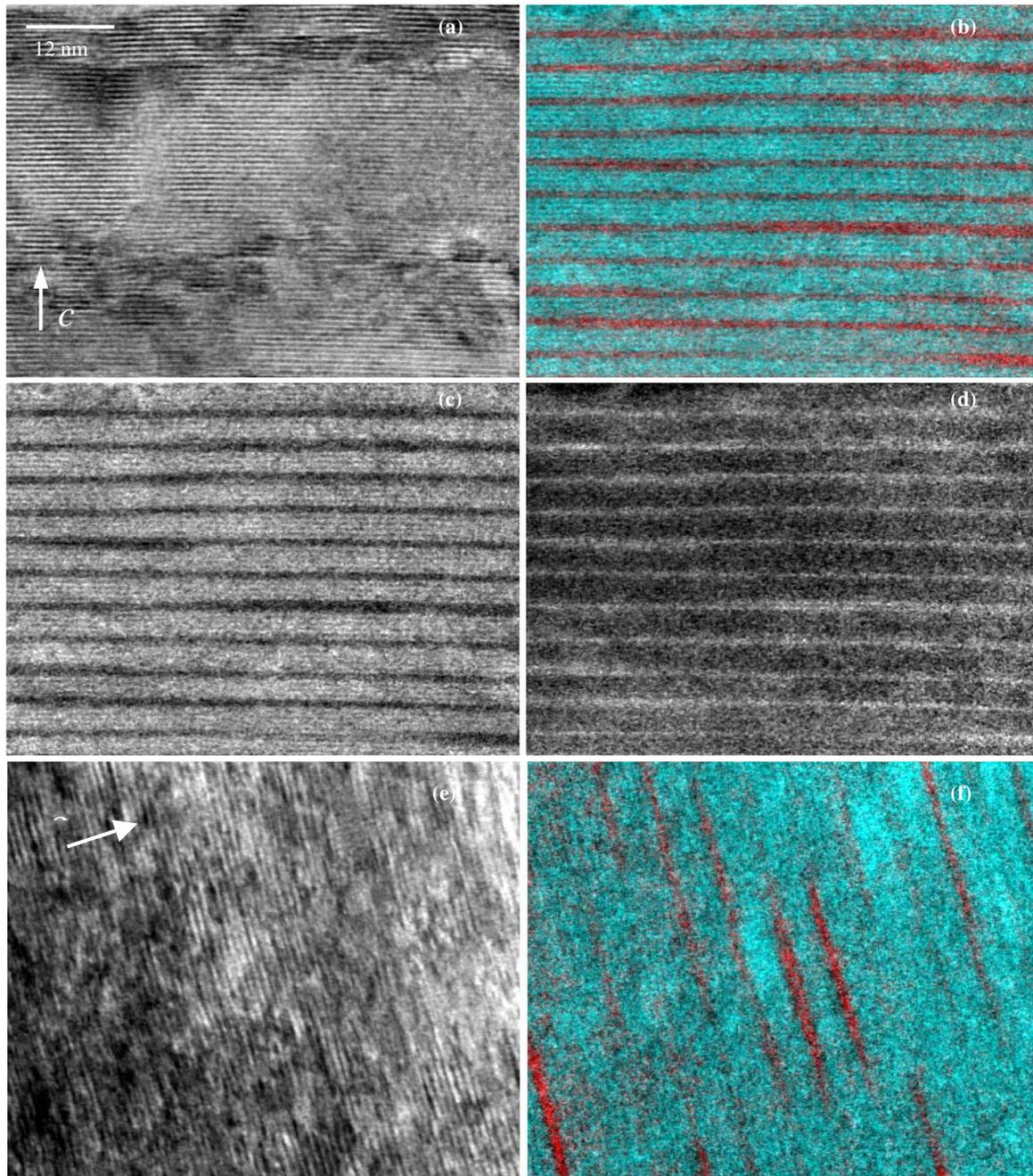


Figura 7: Imágenes de TEM de campo claro (utilizando la señal del pico elástico) y filtradas en energías para dos multicapas  $[\text{YBCO}_{n \text{ c.u.}}/\text{PBCO}_{5 \text{ c.u.}}]_{1000\text{\AA}}$  con  $n = 1.5$  y  $0.2$ . Para  $n = 1.5$  c.u.: (a) Campo claro (b) Imagen de color, formada como la superposición de los mapas de Y y Pr, siendo rojo=Pr, azul=Y. (c) Mapa de Pr. (d) Mapa de Y. Para  $n = 0.2$  c.u. de YBCO: (e) Imagen de campo claro. (f) Imagen de color, con misma clave de colores.

A continuación, en la figura 7 se muestran las imágenes correspondientes a dos superredes  $[\text{YBCO}_n/\text{PBCO}_5]_{1000\text{\AA}}$  con  $n = 1.5$  y  $0.2$ . El espesor de las muestras en la dirección paralela al haz de electrones es de 10-20nm, inferior a la dimensión lateral en que el espesor dentro de una misma capa se mantiene constante. La figura 7(a) representa la imagen en campo claro, tomada con la señal del pico elástico, junto con los mapas de Y (figura 7(c)) y Pr (figura 7(d)) además de una superposición de ambas

en que se ha asignado al Pr el color rojo y al y el color azul (véase 7(b)). En la misma figura también se muestra un par de imágenes correspondientes a la multicapa  $[\text{YBCO}_{0.2}/\text{PBCO}_5]_{1000\text{\AA}}$ , el campo claro en la 7(e) y el mapa de color obtenido a partir de las imágenes de EFTEM en la figura 7(f). Estas imágenes, correspondientes a superredes con capas de YBCO de espesor igual a un número fraccionario de celdas unidad ( $n < 1$  y  $1 < n < 2$ ), muestran saltos abruptos en el espesor de las capas, de altura igual a una celda unidad. Para el caso de  $n = 1.5$  c.u. de YBCO el grosor de la capa cambia abruptamente de una a dos celdas unidad (figuras 7(b), (c), y (d)). El análisis de las capas lateralmente incompletas de esta imagen resulta en un espesor promedio de YBCO de 1.26 celdas unidad, bastante cercano a la composición nominal y a la longitud de modulación promedio obtenida a partir de los espectros de rayos x. En la muestra con  $n = 0.2$  c.u. se observan islas lateralmente discontinuas de YBCO de espesor igual a una celda unidad, cubriendo el 34% del sustrato, en buen acuerdo con la composición nominal de la multicapa. La presencia de islas en esta superred en que el espesor de YBCO es nominalmente inferior a media celda unidad, demuestra definitivamente que la mínima unidad estructural implicada en el crecimiento es una celda unidad completa de manera que éste tiene lugar *bloque-a-bloque* tal como proponen J.-P. Locquet y sus colaboradores [6].

#### **VI. 4. Nucleación y carácter del crecimiento lateral de las capas.**

Tras haber esclarecido la naturaleza del mecanismo microscópico de crecimiento en estos óxidos, mediante la deposición *bloque-a-bloque* de celdas unidad completas, cabe plantearse, desde un punto de vista mesoscópico, si existe un lugar preferente de nucleación y cómo tiene lugar el crecimiento lateral de la capa. Al respecto hemos encontrado que el carácter del crecimiento depende notablemente del hecho de que las capas de YBCO estén tensadas epitaxialmente. En este caso se encuentra un crecimiento lateral bidimensional, mojando la capa la superficie del sustrato. En el caso contrario, para capas relajadas con espesores superior al crítico, el crecimiento se vuelve tridimensional, apareciendo rugosidad en las interfaces.

##### **VI. 4.1. Tensión epitaxial y rugosidad interfacial.**

Tal como se describe en el capítulo 4, el refinamiento de los diagramas de difracción de rayos-x permite cuantificar la rugosidad interfacial aleatoria, suponiendo que el espesor de las capas puede fluctuar aleatoriamente alrededor de un valor promedio. El software SUPREX [9] empleado en el refinamiento asume que esta fluctuación tiene un carácter gaussiano, siendo la anchura a mitad de altura de dicha curva,  $\sigma$ , el parámetro que cuantificará la rugosidad interfacial aleatoria o desorden de tipo escalón. La figura 8 muestra la dependencia de la rugosidad aleatoria en función del espesor de la capa de YBCO. El parámetro  $\sigma$  es nulo para capas epitaxialmente tensadas, de espesor de YBCO inferior a tres celdas unidad. Este mismo resultado se ha observado por TEM (ver capítulo 5). De acuerdo a los resultados expuestos el único tipo de desorden interfacial eventualmente presente en capas de espesor no entero corresponde con una distribución de escalones o rugosidad de carácter coherente, no cuantificable por el código SUPREX. Para espesores de YBCO superiores a tres celdas unidad la tensión epitaxial se relaja [14]. En este momento los espesores de las capas pierden el carácter uniforme típico de los estadios previos y aparece desorden de tipo escalón. Este comportamiento es el que se deduce de la figura 8, de manera que, tras relajarse la tensión epitaxial, el aumentar el espesor la capa de YBCO contribuye gradualmente a aumentar la rugosidad [15].

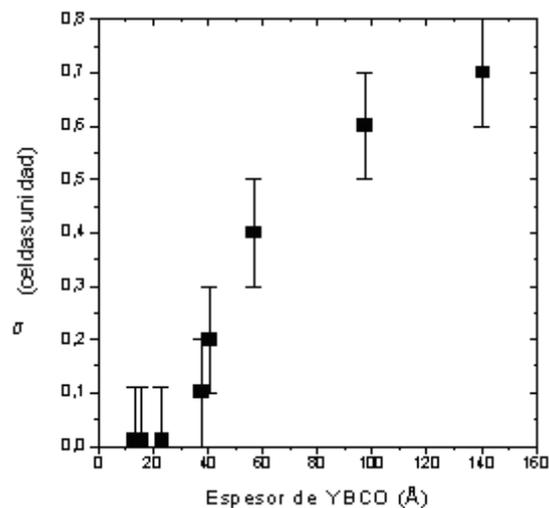


Figura 8: Fluctuación aleatoria del espesor de las capas de YBCO,  $\sigma$ , frente a espesor de la capa de YBCO obtenido del refinamiento de los diagramas de difracción. Como se puede observar, las capas epitaxialmente tensadas muestran una rugosidad nula, mientras que las relajadas la rugosidad aparece y aumenta con el espesor de la capa.

## VI. 4.2. Capas tensadas: nucleación y crecimiento bidimensional

Las capas tensadas no presentan rugosidad aleatoria, aunque, depositando controladamente espesores correspondientes a un número no entero de celdas unidad, aparecen distribuciones de escalones interfaciales de altura igual a una celda unidad. Este tipo “coherente” de rugosidad aparece como consecuencia del mecanismo de crecimiento lateral de las capas, y no contribuye al desorden cristalino tal como se explica en el epígrafe 4.1 [12]. El análisis de imágenes de superredes con espesores fraccionarios o lo que es lo mismo, capas que solo han recubierto parcialmente el sustrato, demuestra que la nucleación de las capas ocurre preferentemente en los escalones del sustrato, en particular, en los asociados a las fronteras de antifase de componente desplazativa  $c/3$  originadas en escalones del sustrato de STO (ver epígrafe 2.1). Como ejemplo se muestra en la figura 9 una imagen de una multicapa  $[\text{YBCO}_{1.5}/\text{PBCO}_5]_{1000\text{\AA}}$  en la que se ha marcado con una línea blanca punteada la trayectoria aproximada de una frontera de antifase  $c/3$  desde un escalón del sustrato hasta la superficie de la película. Como se puede observar las capas de 1.5 c.u. de YBCO presentan a veces un espesor de una celda unidad y a veces de dos celdas unidad. Las zonas de espesor de dos celdas unidad, esto es, donde la segunda capa de YBCO ha nucleado y comenzado a crecer lateralmente, aparecen contiguas a la frontera de antifase. Esta capa crece lateralmente a partir de la frontera de antifase como se ha marcado con flechas rojas (**bloque-a-bloque bidimensional**) [16]

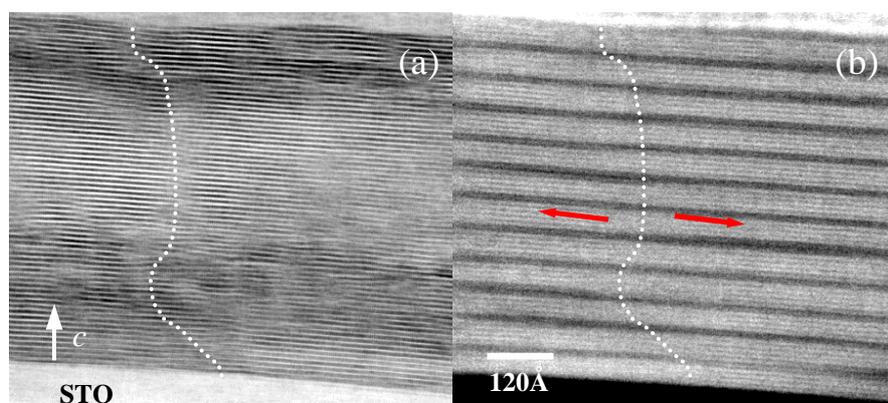


Figura 9: Imágenes de TEM (a) y EFTEM, mapa de Pr (b) de una multicapa  $[\text{YBCO}_{1.5 \text{ c.u.}}/\text{PBCO}_{5 \text{ c.u.}}]_{1000\text{\AA}}$ . La línea blanca punteada señala una frontera de antifase de componente desplazativa  $c/3$ . Las capas de YBCO aparecen con un contraste oscuro, y su espesor fluctúa entre una y dos celdas unidad. Nótese como la segunda capa, en aquellos lugares en que ha empezado a crecer, ha nucleado en el

escalón de la frontera de antifase y ha empezado a crecer lateralmente alejándose de la misma, en el sentido indicado por las flechas.

#### VI. 4.2. Capas relajadas: crecimiento tridimensional y rugosidad.

El análisis de las imágenes filtradas en energías es particularmente útil para estudiar la rugosidad en superredes. En la figura 10 se presentan dos imágenes filtradas en energías de una multicapa  $[\text{YBCO}_{2 \text{ c.u.}}/\text{PBCO}_{5 \text{ c.u.}}]_{1000\text{\AA}}$  epitaxialmente tensada (10 (a)) y una  $[\text{YBCO}_{8 \text{ c.u.}}/\text{PBCO}_{5 \text{ c.u.}}]_{1000\text{\AA}}$  relajada, figura 10(c). Mientras que la primera muestra interfases planas en largas distancias laterales, la segunda superred es rugosa. El análisis de las imágenes se muestra en los gráficos adyacentes, 10(b) y 10(d). En los mismos se ha esquematizado la estructura lateral de la superred representando la posición dentro de cada bicapa del punto medio de la capa de PBCO al desplazarse a lo largo de la dirección lateral, o paralela al sustrato para cada bicapa, de acuerdo al método propuesto en la referencia [17]. En las multicapas no rugosas las bicapas son bien planas sobre largas distancias laterales, como es el caso de la superred  $[\text{YBCO}_2/\text{PBCO}_5]_{1000\text{\AA}}$ , tal que al desplazarse a lo largo de la dirección lateral dentro de una misma bicapa la coordenada  $z$  se mantiene aproximadamente constante, ver la figura 10(b). En cambio, la multicapa  $[\text{YBCO}_8/\text{PBCO}_5]_{1000\text{\AA}}$  muestra interfases rugosas, como se aprecia en la imagen. El análisis de la misma muestra que la coordenada  $z$  dentro de una bicapa dada varía visiblemente a lo largo de la dimensión lateral, como se observa en la figura 10(d).

La diferencia entre la coordenada  $z$  de una bicapa y la de la siguiente es igual a la longitud de modulación,  $\Lambda$ , para ese punto. La superred  $[\text{YBCO}_2/\text{PBCO}_5]_{1000\text{\AA}}$  tensada, no rugosa, muestra una longitud de modulación casi constante a lo largo de la muestra. La distribución de los valores de  $\Lambda$  que se obtiene a lo largo de la imagen se presenta en la figura 11(a). Esta es una distribución muy estrecha: se obtiene simplemente el promedio con los pesos correspondientes de los valores enteros de  $\Lambda$  más próximos. El valor promedio de  $\Lambda$  es de  $81.5 \text{ \AA}$  con una anchura de  $0.7 \text{ \AA}$ , en buen acuerdo con el valor obtenido del refinamiento de rayos-x, de  $84.93 \text{ \AA}$  y ausencia de rugosidad ( $\sigma_x = \pm 0.1 \text{ c.u.}$ ). El mismo análisis sobre la imagen de la multicapa  $[\text{YBCO}_8/\text{PBCO}_5]_{1000\text{\AA}}$  rugosa revela una situación diferente, como se ve en la figura 11(b). La ondulación de las capas resulta en que los valores de la longitud de modulación a lo largo de la imagen fluctúan alrededor de un promedio, ajustándose a una distribución gaussiana, centrada

en 151 Å y de anchura 8 Å. Estos valores son semejantes a los obtenidos a partir del refinamiento de rayos-x ( $\Lambda_x=154.4$  Å,  $\sigma_x = 0.6$  c.u. = 8 Å).

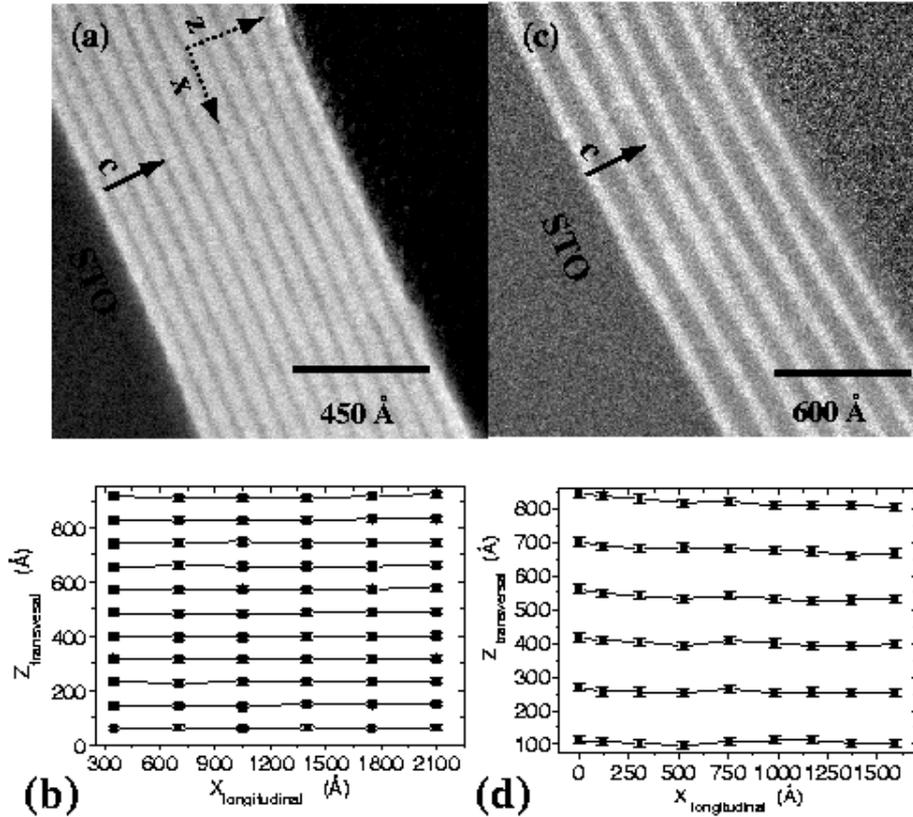


Figura 10: (a) Mapa de Pr de una multicapa [YBCO<sub>2</sub> c.u./PBCO<sub>5</sub> c.u.]<sub>1000Å</sub> epitaxialmente tensada. Obsérvese la planitud de las capas de YBCO (contraste oscuro) sobre largas distancias laterales. (b) Esquema en que se representa la coordenada z de la posición del punto medio de la capa de PBCO a lo largo de la dimensión lateral, x. (c) Multicapa [YBCO<sub>8</sub> c.u./PBCO<sub>5</sub> c.u.]<sub>1000Å</sub> relajada, de bicapas mucho más rugosas. (d) Para ésta última imagen, mismo análisis. Nótese como la coordenada z varía al moverse a lo largo de cada bicapa como resultado de la rugosidad.

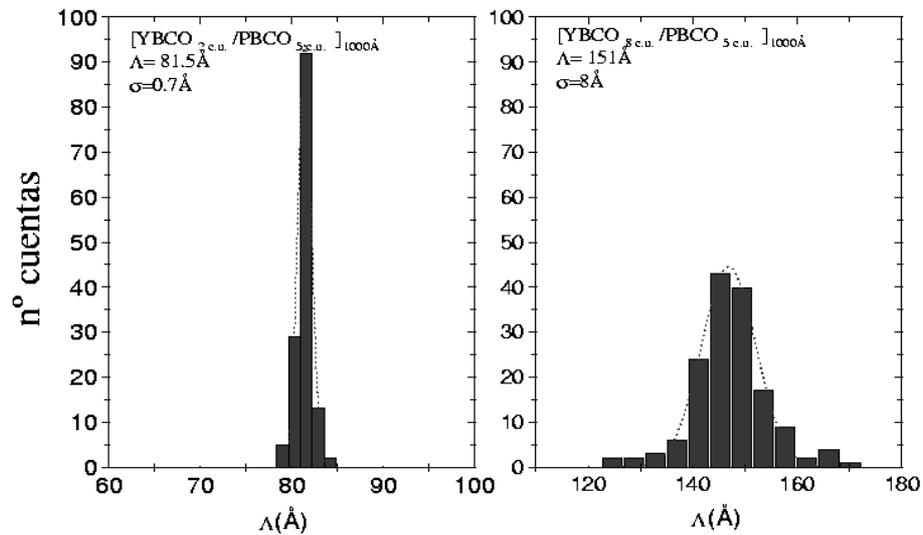


Figura 11: (a) Diagrama de barras que muestra la distribución de valores que toma la longitud de modulación en la multicapa tensionada [YBCO<sub>2</sub> c.u./PBCO<sub>5</sub> c.u.]<sub>1000Å</sub>. La distribución es muy picuda,

centrada en el mismo valor de  $\Lambda$  que dan los rayos-x. (b) Mismo diagrama de barras para la muestra relajada  $[\text{YBCO}_{8 \text{ c.u.}}/\text{PBCO}_{5 \text{ c.u.}}]_{1000\text{\AA}}$ . Nótese que la distribución se ajusta a un comportamiento gaussiano. La dispersión en los valores de la longitud de modulación se debe a la presencia de fluctuaciones aleatorias en el espesor de las capas.

Las multicapas relajadas, como la  $[\text{YBCO}_8/\text{PBCO}_5]_{1000\text{\AA}}$ , son rugosas y muestran importantes fluctuaciones de carácter aleatorio en el espesor de las bicapas [16]. El análisis de la morfología de cada bicapa en las imágenes de EFTEM puede dar mas información sobre la naturaleza de esta rugosidad aleatoria. Para cada bicapa la rugosidad se ha definido como la desviación estándar de la coordenada  $z$  del centro de la capa de PBCO dentro de la escala lateral de la imagen de la figura 10(c), esto es, unos 200nm . Mientras que la longitud de modulación no depende del índice de la bicapa, individual (ver figura 12 (b)), la rugosidad de cada bicapa aumenta con el índice de la misma, como se muestra en la figura 12(a). La línea punteada muestra un ajuste a una ley de potencias característica de una rugosidad cumulativa,  $\sigma = \sigma_a N^\alpha$ , siendo  $\sigma_a = 5.2 \text{ \AA}$  la rugosidad de la primera bicapa,  $\alpha = 0.51$  un exponente que describe la evolución de la rugosidad, y  $n$  es el índice de la bicapa [17,18].

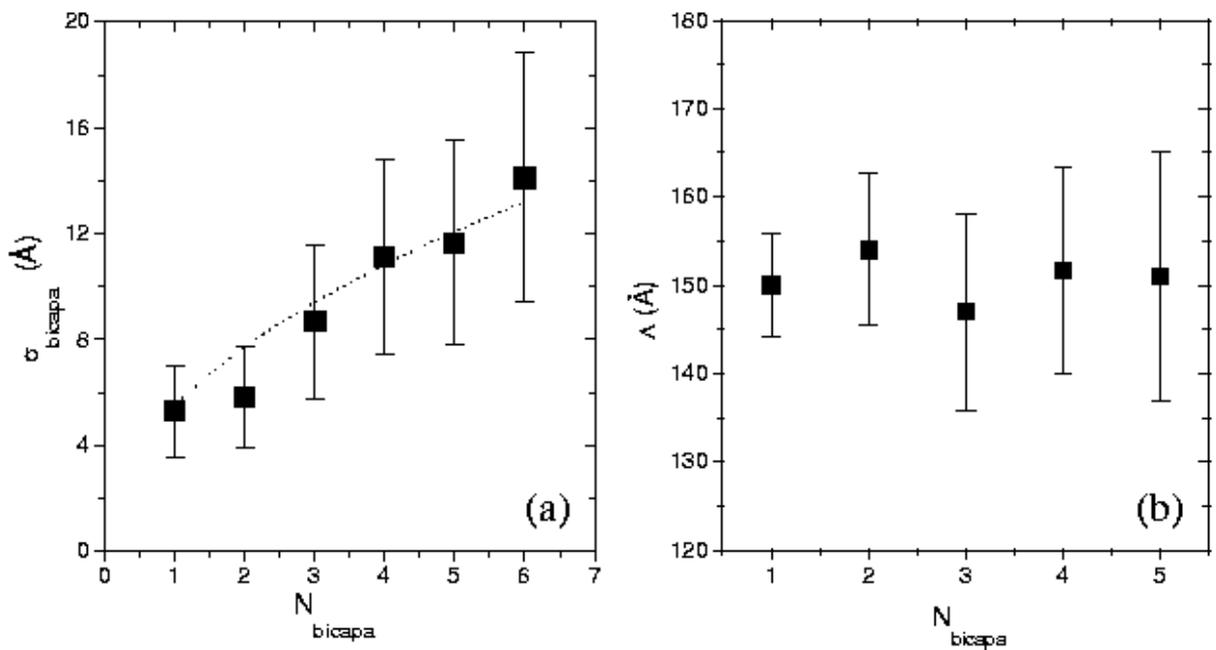


Figura 12: (a) Rugosidad de cada bicapa en función del índice de la misma para la multicapa relajada  $[\text{YBCO}_{8 \text{ c.u.}}/\text{PBCO}_{5 \text{ c.u.}}]_{1000\text{\AA}}$  (datos obtenidos del análisis de las imágenes de EFTEM). La línea es un ajuste a un modelo de rugosidad cumulativa, tipo  $\sigma = \sigma_a N^\alpha$ . (b) Longitud de modulación promedio para cada bicapa.

Así se demuestra que, al depositar YBCO sobre PBCO, las primeras capas que se depositan, epitaxialmente tensadas, crecen lateralmente “mojando” la superficie mediante la deposición sucesiva de bloques de tamaño igual a una celda unidad, esto es, el mecanismo ***bloque a bloque bidimensional***. En consecuencia se obtienen capas muy planas sobre largas distancias laterales. Al aumentar el espesor de YBCO por encima de tres celdas unidad la tensión epitaxial se relaja, y como resultado aparece cierta rugosidad interfacial. Ésta, que es resultado de fluctuaciones aleatorias en el espesor de las distintas capas, aumenta monótonamente con el espesor de la capa de YBCO. Para una misma muestra la rugosidad aumenta también con el índice de la bicapa, mostrando cierto carácter acumulativo. Todos estos hechos indican que el crecimiento en este caso ya no es bidimensional, sino que al relajarse la tensión epitaxial pasa a ser tridimensional y rugoso (lo que estaría de acuerdo con un mecanismo de tipo Stranski-Krastanov) [16].

## **VI. 5. Caracterización eléctrica: Propiedades superconductoras.**

Una confirmación adicional del modo de crecimiento *bloque-a-bloque* y de la continuidad lateral de las capas se obtiene de la medida de las propiedades superconductoras de las superredes. La figura 13 muestra las características de resistencia frente a temperatura de una serie de multicapas típicas de composición  $[\text{YBCO}_{n \text{ c.u.}}/\text{PBCO}_{10 \text{ c.u.}}]_{1000\text{\AA}}$  con  $0.3 < n < 2$  celdas unidad. Este espesor de PBCO es suficiente para prevenir el acoplo superconductor entre capas de YBCO [19]. La superred  $[\text{YBCO}_1/\text{PBCO}_{10}]_{1000\text{\AA}}$  es plenamente superconductora, alcanzando el cero de resistencia a una  $T_c=40\text{K}$ . Para  $n = 0.5$  c.u. en las curvas de resistencia aún se puede observar un comportamiento superconductor, aunque no se alcanza el cero de resistencia. Para  $n = 0.3$  c.u. aún se ve un hombro a  $T = 60\text{K}$ , que sugiere al menos el onset de la transición, aunque la multicapa es aislante. El comportamiento superconductor de estas superredes es comprensible desde el punto de vista de una distribución de islas de YBCO de altura igual a una celda unidad. En estas muestras con capas superconductoras lateralmente incompletas las propiedades eléctricas son muy sensibles al grado de recubrimiento del sustrato. Este es un aspecto crítico al analizar las propiedades de transporte de capas de YBCO de espesor nominal igual a una celda unidad, que no se ha tenido en cuenta hasta el momento. Es más, los indicios de acoplo superconductor entre islas que se aprecian en las curvas de resistencia podrían abrir un

nuevo campo de investigación como fuente de canales de acoplo superconductor (weak links).

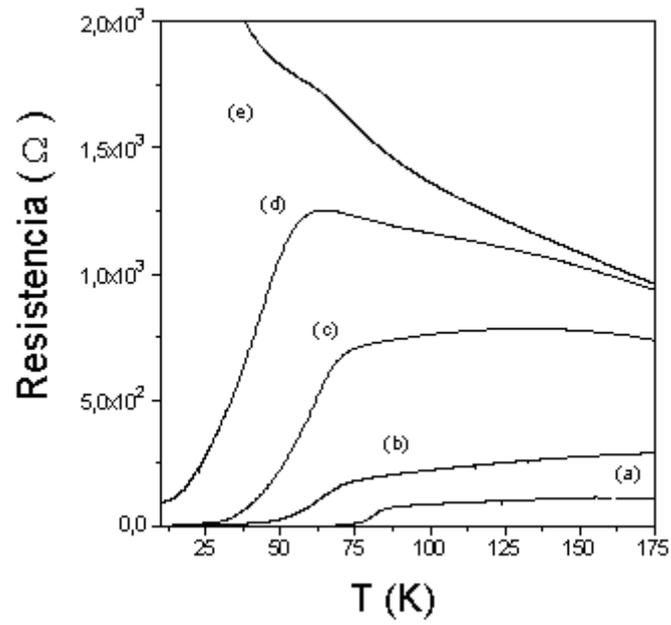


Figura 13: Curvas de resistencia frente a temperatura de una serie de multicapas  $[YBCO_n \text{ c.u.}/PBCO_{10} \text{ c.u.}]_{1000\text{Å}}$  con  $n=2$  (a),  $n=1$  (b),  $n=0.8$  (c),  $n=0.5$  (d),  $n=0.3$  (e) celdas unidad de YBCO.

## VI. 6. Conclusiones

A lo largo de este capítulo se ha analizado la naturaleza y mecanismos del crecimiento epitaxial de estos óxidos complejos. A tal efecto se ha estudiado la composición y estructura interfacial de superredes epitaxiales de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}/\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  de composición nominal  $[\text{YBCO}_n/\text{PBCO}_5]_{1000\text{\AA}}$  con  $n$  igual a un número entero o fraccionario de celdas unidad de YBCO. En definitiva, nuestro análisis concluye que el mecanismo de crecimiento en estas capas delgadas es **bidimensional y bloque-a-bloque**, de manera que las capas crecen lateralmente por la deposición sucesiva de bloques de tamaño igual a una celda unidad.

El análisis por difracción de rayos-x indica que en estas muestras la deposición de capas delgadas ( $n < 3$  celdas unidad) y no enteras de YBCO tiene lugar controladamente, de manera que la eventual rugosidad presente tiene un carácter coherente, esto es, la composición de los planos interfaciales cambia de manera coherente de bicapa en bicapa, y no contribuye a aumentar el desorden cristalino. Éste carácter controlado del crecimiento indica que las capas crecen de lateralmente (carácter bidimensional). Multicapas con espesores de YBCO por debajo de una celda unidad muestran una modulación composicional típica de superredes  $[\text{YBCO}_{1 \text{ c.u.}}/\text{PBCO}_{5 \text{ c.u.}}]_{1000\text{\AA}}$ , aunque la intensidad de los picos satélite disminuye al disminuir el contenido de YBCO. En estas superredes las capas de YBCO tienen un espesor igual a una celda unidad, aunque el recubrimiento del sustrato resulta incompleto, dependiendo de la fracción nominal de la capa de YBCO crecida.

El análisis de las imágenes de microscopía electrónica filtrada en energías, en las que se obtiene por primera vez resolución suficiente para estudiar este tipo de muestras, confirma este punto, observándose capas de YBCO discontinuas, con escalones de altura igual a una celda unidad completa. Se confirma que para espesores no enteros el recubrimiento del sustrato es incompleto, y para capas de espesor inferior a una celda unidad aparecen islas inconexas de YBCO de espesor igual a una celda unidad, de manera que el tanto por ciento de recubrimiento se corresponde con la composición nominal de las muestras. Las fronteras de antifase de componente desplazativa  $c/3$  originadas en los escalones del sustrato resultan ser los sitios de nucleación preferente. Estas muestras son superconductoras.

Al aumentar el espesor de la capa de YBCO por encima de tres celdas unidad la tensión epitaxial se relaja, y aparece cierta rugosidad interfacial aleatoria, o desorden de tipo escalón, como resultado de fluctuaciones en el espesor de las capas alrededor del valor promedio. De acuerdo al refinamiento de los espectros de rayos-x, esta rugosidad aleatoria aumenta con el espesor de la capa de YBCO. En las imágenes filtradas en energías se observa claramente la fluctuación aleatoria en el espesor de las bicapas en multicapas relajadas, y un análisis cuantitativo de las mismas arroja unos resultados en perfecto acuerdo con el refinamiento de los espectros de rayos-x. La rugosidad en estas muestras tiene cierto carácter cumulativo y aumenta con el índice de la bicapa depositada. A la vista de los resultados se concluye que la relajación de la tensión epitaxial induce un cambio en el carácter del crecimiento, que de ser bidimensional pasa a ser tridimensional y rugoso.

## VI. 7. Referencias

- [1] C. Dekker, P.J.M. Wóltgens, R.H. Koch, B.W. Hussey, A. Gupta. *Phys. Rev. Lett.* **69**, 2717 (1992)
- [2] Terashima, T., Shimura, K., Bando, Y., Matsuda, Y., Fujiyama, A., and Komiyama, S., *Phys. Rev. Lett.* **67**, 1362 (1991)
- [3] I. N. Chan et al., *Phys. Lett.* **175**, 241 (1993)
- [4] J. Hasen, D. Lederman, I. K. Schuller, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 1731 (1993).
- [5] C.L. Jia, H. Soltner, G. Jacob, T. Hahn, H. Adrian, K. Urban. *Physica* **C210**, 1, (1993)
- [6] J. P. Locquet, A. Catana, E. Mächler, C. Gerber, J. G. Bednorz, *Appl. Phys. Lett.* **64**, 372 (1994).
- [7] T. Frey, C.C. Chi, C.C. Tsuei, T. Shaw, F. Boszo. *Phys. Rev. B* **49**, 3483 (1994)
- [8] T. Haage, J. Zegenhagen, H.U. Habermeyer, M. Cardona. *Phys. Rev. Lett.* **80**, 4225 (1998)
- [9] E.E. Fullerton, I.K. Schuller, H. Vanderstraeten, Y. Bruynseraede, *Phys. Rev. B* **45**, 9292 (1992)
- [10] O. L. Krivanek, M. K. Kundmann, K. Kimoto, *J. Microsc.* **180** 277 (1995).
- [11] F. Hofer, W. Grogger, G. Kothleitner, P. Warbichler, *Ultramicroscopy* **67**, 83 (1997).
- [12] I.K. Schuller, M. Grimsditch, F. Chambers, G. Devane, H. Vanderstraeten, D. Neerincx, J.-P. Locquet, Y. Bruynseraede, *Phys. Rev. Lett* **65**, 1235 (1990).
- [13] M. Varela, W. Grogger, D. Arias, Z. Sefrioui, C. León, C. Ballesteros, K.M. Krishnan, J. Santamaría. *Phys. Rev. Lett.* En prensa (2001)
- [14] M. Varela, Z. Sefrioui, D. Arias, M.A. Navacerrada, M. A. López de la Torre, M. Lucía, C. León, G.D. Loos, F. Sánchez-Quesada, J. Santamaría. *Phys. Rev. Lett.* **83**, 3936 (1999)
- [15] M. Varela, D. Arias, Z. Sefrioui, C. León, C. Ballesteros, J. Santamaría. *Phys. Rev. B* **62**, 12509 (2000)
- [16] M. Varela, W. Grogger, D. Arias, Z. Sefrioui, C. León, C. Ballesteros, K.M. Krishnan, J. Santamaría. En preparación.
- [17] M.C. Cyrille, S. Kim, M.E. Gómez, J. Santamaría, K. M. Krishnan, I.K. Schuller. *Phys. Rev. B* **62**, 3361 (2000)
- [18] A.L. Barabasi, H.E. Stanley. *Fractal concepts in surface growth.* Cambridge Univ. Press (1995).
- [19] J.M. Triscone, Ø Fischer, *Rep. Prog. Phys.* **60** 1673 (1997)

## **EFEECTO DE LA DESOXIGENACIÓN Y DE LA IRRADIACIÓN CON IONES LIGEROS EN CAPAS DELGADAS DE $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ .**

El fenómeno de la superconductividad en los materiales superconductores de alta temperatura crítica de transición (HTCS) está asociada a los planos de  $\text{CuO}_2$  e implica la presencia en ellos de pares de Cooper formados por huecos en la banda de valencia [1]. La concentración de portadores superconductores depende de parámetros como la estequiometría o el ordenamiento del oxígeno, la eficiencia de los mecanismos de transferencia de carga a los planos de  $\text{CuO}_2$  desde las cadenas de  $\text{CuO}$ , que en estos materiales actúan como reservorios de carga eléctrica, etc.

Por otra parte, el análisis presentado en capítulos anteriores muestra que:

1) Somos capaces de crecer capas de YBCO tan delgadas como una sola celda unidad de manera coherente sobre largas distancias laterales.

2) La depresión de la temperatura crítica en películas ultradelgadas de YBCO en superredes YBCO/PBCO presenta una clara correlación con importantes cambios en la estructura de la celda unidad, causados por la tensión epitaxial. Capas de YBCO con espesor inferior a 3-4 celdas unidad muestran un parámetro  $c$  comprimido, además de cambios inhomogéneos en la distribución de distancias interatómicas dentro de la celda.

La  $T_c$  de las superredes YBCO/PBCO se deprime monótonamente al disminuir el parámetro de red, como se muestra en la figura 1. Sin perjuicio de cuáles sean los mecanismos microscópicos responsables de este comportamiento, es evidente que *la estructura cristalina y las propiedades superconductoras cambian a la par*, denotando una interrelación profunda entre ambas. Los cambios estructurales deben pues afectar a la estructura electrónica del material, a los mecanismos de transferencia de carga, al grado de ordenamiento del oxígeno en las cadenas, etc. En particular, es posible que la depresión de la  $T_c$  en capas de YBCO ultradelgadas tensionadas esté asociado a un exceso de dopado en los planos superconductores debido a los relevantes cambios dentro de la celda unidad [2]. La  $T_c$  del YBCO depende parabólicamente del número de

portadores [3], por tanto si se consigue variar éste de manera controlada es posible moverse sobre la curva.  $T_c$ - $n$  y pasar intencionadamente del régimen de dopado por exceso o sobre-dopado al de infra-dopado o a la inversa. Para estudiar o, en su caso, descartar la posibilidad del sobre-dopado estructural se ha analizado una serie de superredes  $[\text{YBCO}_1/\text{PBCO}_5]_{1000\text{\AA}}$  con estequiometría de oxígeno variable, y también muestras en que se ha variado el grado de ordenamiento del oxígeno en las cadenas de  $\text{CuO}$  mediante irradiación con iones ligeros de  $\text{He}^+$ .

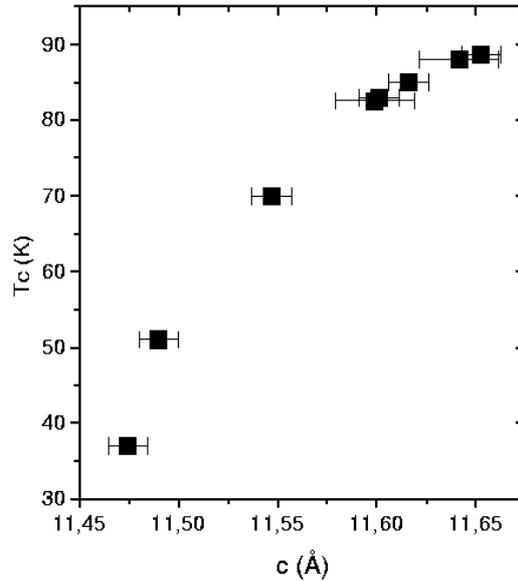


Figura 1: Dependencia de la  $T_c$  de una serie de multicapas  $[\text{YBCO}_n/\text{PBCO}_5]_{1000\text{\AA}}$  con valores de  $n$  desde 12 hasta 1 celda unidad con el valor del parámetro  $c$  obtenido del refinamiento estructural de los espectros de rayos-x. Obsérvese la clara correlación entre la depresión de la temperatura crítica con la deformación de la celda del superconductor debida a la tensión epitaxial.

## VII. 1. Depresión de la temperatura crítica en capas delgadas, tensión epitaxial y estructura electrónica.

Aunque muchos detalles de la estructura de bandas en estos materiales aún están sujetos a debate, está bien establecido que los niveles energéticos asociados a los niveles del  $\text{Cu-3d}$  y del  $\text{O-2p}$  están cercanos a la superficie de Fermi [4]. Como resultado de la regla de selección dipolar se puede estudiar la parte no ocupada de dichos estados (equivalente a la concentración de portadores superconductores) excitando transiciones electrónicas desde los niveles  $\text{Cu-2p}$  y  $\text{O-1s}$ , en otras palabras, analizando la estructura de los bordes de absorción  $L_{23}$  del  $\text{Cu}$  y  $\text{K}$  del  $\text{O}$  [4]. Dichos bordes se pueden estudiar a partir de los espectros de pérdida de energía de electrones (EELS).

En el caso de nuestras superredes los espectros correspondientes se han adquirido en un microscopio electrónico de transmisión con barrido HB501VG con un espectrómetro PEELS post-columna, operado a 100kV, con filamento de emisión de campo, e implementado con un detector anular de campo oscuro que permite obtener imágenes de contraste-Z [5] y estudiar la estructura electrónica dentro de la celda unidad con gran resolución espacial [6].

Los bordes de absorción más representativos de los distintos elementos han sido analizados en muestras tensadas y relajadas. Las características de los mismos se muestran en la tabla siguiente, de acuerdo a la referencia [4]:

Elemento	Borde	Estado	Energía (eV)
Ba	M <sub>4,5</sub>	3d <sub>3/2</sub> , 3d <sub>5/2</sub>	781
Cu	L <sub>2,3</sub>	2p <sub>1/2</sub> , 2p <sub>3/2</sub>	931
O	K	1s	535

Algunos de los cambios más importantes se han encontrado en el borde M<sub>4,5</sub> del Ba (cerca de los 781 eV). En la figura 2(a) se muestran los espectros correspondientes a una superred tensada [YBCO<sub>1</sub>/PBCO<sub>5</sub>]<sub>1000Å</sub> (línea continua), y una relajada, la [YBCO<sub>8</sub>/PBCO<sub>5</sub>]<sub>1000Å</sub> (línea punteada). Entre todos los bordes de absorción estudiados éste resulta ser el que presenta la máxima variación relativa entre las intensidades de las líneas que lo componen al comparar muestras tensadas y relajadas. Aunque en principio pensaríamos que no se trata del candidato ideal para analizar la concentración de portadores superconductores el resultado es significativo, ya que la posición del ión Ba es la que experimenta cambios más pronunciados bajo tensión epitaxial (ver capítulo 4), y así se confirma que estos cambios estructurales tienen un impacto directo sobre las propiedades electrónicas del superconductor.

Los resultados que conciernen al borde L del Cu (931 eV) que puede aportar información importante en relación a la concentración de portadores no se presentan debido a la contaminación que presenta este borde con el M del Pr, también a 931 eV. Por otra parte en la figura 2(b) se puede ver la estructura fina del onset de la línea K del oxígeno, que presenta el borde de absorción en 535 eV. De acuerdo al modelo de bandas de Hubbard el pico que aparece en la estructura fina anterior al borde K de absorción, sobre los 528 eV (marcado con una línea punteada) es un indicador de que en el material tienen lugar transiciones a estados desocupados O-2p responsables de la presencia de huecos en la banda de valencia y que por tanto representa directamente la

densidad de portadores de carga superconductores [4]. Se ha comprobado la presencia de dicha excitación en las muestras relajadas con capas gruesas de YBCO (línea punteada), con una temperatura crítica de 90K. En cambio, al disminuir el espesor de la capa superconductora hasta una sola celda unidad la intensidad de la transición decrece gradualmente, hasta convertirse apenas en un leve hombro. De esta manera se demuestra que en estas capas tensadas se produce un cambio importante en el número de portadores superconductores en los planos, aunque a la vista de estos resultados no se puede discriminar si se trata de un aumento, que daría lugar a la depresión de la  $T_c$  por un dopado en exceso de los planos (“over-doping” estructural) o si estamos en presencia de una disminución drástica del número de pares en los planos.

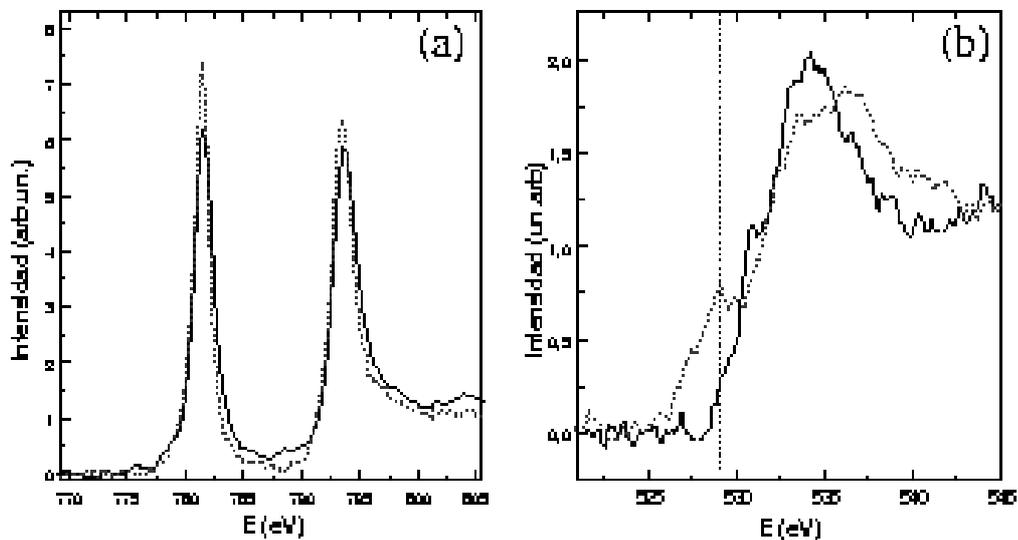


Figura 2: Espectros de pérdida de energía de electrones para una superred tensada  $[\text{YBCO}_1/\text{PBCO}_5]_{1000\text{\AA}}$  (línea continua), y una  $[\text{YBCO}_8/\text{PBCO}_5]_{1000\text{\AA}}$  relajada (línea punteada). (a) Borde  $M_{4,5}$  del Ba, obsérvese el pronunciado cambio en las intensidades relativas de las líneas  $M_4$  y  $M_5$  para ambas muestras. (b) Borde K del O. El pico marcado con una línea vertical es el indicador de la presencia de transiciones electrónicas a estados O-2p, esto es, de la presencia de huecos en la banda de valencia. Nótese que en la muestra relajada este detalle apenas se aprecia.

## VII. 2. Contenido y ordenamiento del oxígeno en las cadenas.

En vista de estos cambios en la densidad de portadores superconductores de capas tensadas de YBCO, y ante la duda del estado de dopado de los planos de  $\text{CuO}_2$ , se ha crecido una serie de superredes tensadas  $[\text{YBCO}_1/\text{PBCO}_5]_{1000\text{\AA}}$  con número de portadores variable. Los parámetros que se han modulado han sido el contenido de oxígeno en las cadenas de CuO y el grado de ordenamiento del mismo, puesto que la longitud de estas cadenas condiciona el número de portadores en los planos y constituye por tanto un parámetro de influencia crítica en las propiedades superconductoras. En

esta línea se han crecido muestras con estequiometría de oxígeno variable y controlada, y también se han desordenado las cadenas de CuO mediante irradiación con iones ligeros de  $\text{He}^+$  a energías intermedias (80keV) [7,8]. En este capítulo se incluyen los resultados de dicho estudio.

### **VII. 2.1. Desoxigenación.**

Las películas se crecieron sobre sustratos de STO a una temperatura de 900°C. El contenido de oxígeno de las muestras fue ajustado *in-situ* durante el enfriamiento siguiendo la línea de estabilidad correspondiente al contenido de oxígeno deseado en el diagrama de fases presión-temperatura [7-10]. De la misma manera se han desoxigenado algunas de las muestras *ex-situ*, cargando en el sistema multicapas plenamente oxigenadas y recociéndolas a continuación siguiendo las mismas líneas de estabilidad del diagrama de fases. Ambos tratamientos proporcionan resultados idénticos. Los contenidos de oxígeno investigados varían en el rango de dopado que se mueve desde el óptimo, 6.93 iones de oxígeno por celda hasta 6.6 oxígenos por celda. Para grados de desoxigenación débil, esto es, grados de dopado cercanos al óptimo, se han tratado las muestras *ex-situ*, recociéndolas a temperaturas entre 95-125°C en atmósfera de  $\text{N}_2$  durante periodos de pocas horas.

### **VII. 2.2. Implantación iónica.**

Las muestras se han irradiado con iones ligeros de  $\text{He}^+$  a temperatura ambiente en un implantador iónico comercial. La corriente del haz se mantuvo a  $2 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$  para minimizar efectos de calentamiento de la muestra durante la irradiación. Las muestras se irradiaron de forma que el eje-*c* resultara desviado unos  $7^\circ$  con la dirección del haz para evitar efectos de channeling. La energía del haz se mantuvo en 80 keV, y las dosis de implantación variaron a lo largo del experimento entre  $5\cdot 10^{12}$  y  $2\cdot 10^{15} \text{He}^+\text{cm}^{-2}$ . El rango proyectado de los iones se calculó a partir del software SRIM 96, dando como resultado unos 3000 Å, asegurando que los iones atraviesan la película y terminan embebidos en el sustrato.

### VII. 3. Efectos estructurales de la desoxigenación y de la irradiación con He<sup>+</sup> en capas ultradelgadas de YBCO.

En la figura 3 se muestran los espectros  $\theta$ - $2\theta$  de rayos-x junto con el refinamiento estructural (obtenido con el código SUPREX [11]) correspondientes a una serie de superredes  $[\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x} \text{ 1 c.u.} / \text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x} \text{ 5 c.u.}]_{1000\text{\AA}}$  de contenido de oxígeno variable. De abajo a arriba se presenta oxigenación óptima ( $x = 0.07$ ),  $x = 0.2$ , y  $x = 0.4$ . Todas estas multicapas muestran una calidad estructural excelente, sin rugosidad ni interdifusión. En el inset de la figura se muestra una ampliación de la reflexión (005) de los espectros experimentales. El pico se desplaza a menor ángulo al disminuir el contenido de oxígeno denotando un aumento monótono del parámetro de red  $c$  promedio de la superred. Estos cambios, aunque sutiles, son notorios, y se traducirán en cambios notables en los parámetros estructurales del refinamiento, en particular en las distancias interatómicas. En cambio la serie de superredes ligeramente desoxigenadas no muestran diferencias apreciables respecto a la plenamente oxigenada dentro de la resolución del difractómetro.

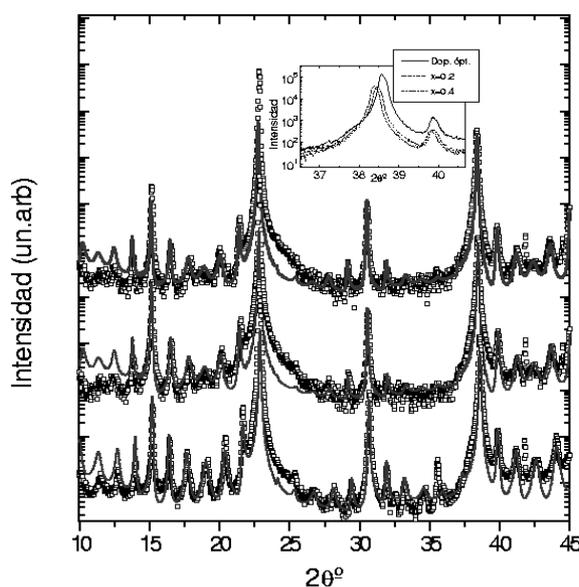


Figura 3: Espectros de XRD (puntos) con el refinamiento estructural (línea superpuesta) para una serie de multicapas  $[\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x} \text{ 1 c.u.} / \text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x} \text{ 5 c.u.}]_{1000\text{\AA}}$  de contenidos de oxígeno óptimo,  $x = 0.2$ , y  $x = 0.4$  respectivamente de abajo a arriba. Inset: Ampliación del pico de Bragg (005) para las mismas muestras. Nótese como al disminuir el contenido de oxígeno de la superred el pico se desplaza a ángulo menor.

En la figura 4(a) se muestran los espectros de una serie de superredes  $[\text{YBCO}_1/\text{PBCO}_6]_{1000\text{\AA}}$  sin tratar e implantadas con iones ligeros de He<sup>+</sup> con dosis sucesivas de  $5 \cdot 10^{13}$ ,  $1.5 \cdot 10^{14}$  y  $2 \cdot 10^{15}$  He<sup>+</sup>·cm<sup>-2</sup>. La intensidad y anchura de los picos

satélite se preserva a lo largo de la serie, lo que apunta que la calidad cristalina no se degrada con la implantación. Si se encuentra un corrimiento de los picos hacia ángulos menores, denotando un aumento monótono del parámetro  $c$  con la irradiación, de la misma manera que se ha encontrado en YBCO irradiado en película delgada [7]. La figura 4(b) muestra el espectro experimental junto con el refinamiento estructural de la multicapa  $[\text{YBCO}_1/\text{PBCO}_6]_{1000\text{\AA}}$  implantada con la máxima dosis,  $2 \cdot 10^{15} \text{ He}^+ \cdot \text{cm}^{-2}$ . Obsérvese el buen acuerdo entre ambos. El refinamiento confirma la ausencia de rugosidad interfacial o interdifusión química adicional provocada por la implantación.

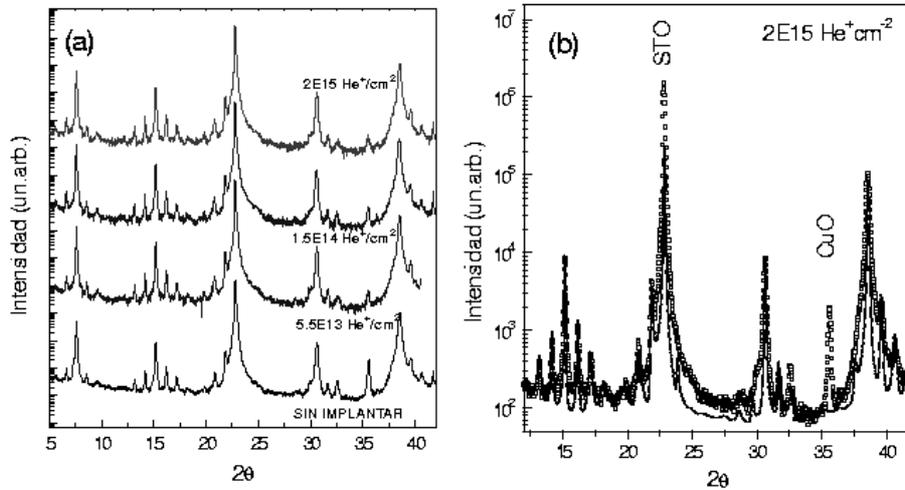


Figura 4: (a) Espectros  $\theta$ - $2\theta$  de una multicapa  $[\text{YBCO}_1/\text{PBCO}_6]_{1000\text{\AA}}$  virgen junto la misma muestra implantada con  $\text{He}^+$ , con dosis de  $5 \cdot 10^{13}$ ,  $1.5 \cdot 10^{14}$  y  $2 \cdot 10^{15} \text{ He}^+ \cdot \text{cm}^{-2}$ , de abajo a arriba respectivamente. (b) Espectro experimental (puntos) junto con el refinamiento estructural (línea continua) de la multicapa implantada con la máxima dosis,  $2 \cdot 10^{15} \text{ He}^+ \cdot \text{cm}^{-2}$ .

En el inset de la figura 5(a) se muestra el parámetro  $c$  de la capa de YBCO en las multicapas  $[\text{YBCO}_1/\text{PBCO}_5]_{1000\text{\AA}}$  desoxigenadas, en función del contenido de oxígeno nominal de la superred. De la misma forma que ocurre en películas desoxigenadas [12] el parámetro  $c$  de la capa de YBCO de una sola celda unidad de grosor aumenta al disminuir el contenido de oxígeno. En la figura 5(a) se presenta conjuntamente la deformación uniaxial en el eje  $c$  de películas desoxigenadas (cuadrados blancos, datos tomados de la ref. [12]) y de las superredes desoxigenadas (cuadrados negros) en función del contenido de oxígeno. Se observa que la magnitud de los cambios estructurales asociados a la estequiometría de oxígeno es semejante para ambos tipos de muestras.

En la figura 5(b) se muestra el cambio del parámetro  $c$  de las superredes implantadas  $[\text{YBCO}_1/\text{PBCO}_6]_{1000\text{\AA}}$  con la dosis, observándose un aumento del parámetro

de red con dosis de irradiación creciente (círculos negros), igual que en películas irradiadas de YBCO [7]. En la misma gráfica se incluye la deformación uniaxial que sufre una multicapa  $[\text{YBCO}_8/\text{PBCO}_5]_{1000\text{\AA}}$  implantada con una dosis de  $1 \cdot 10^{15} \text{ He}^+ \cdot \text{cm}^{-2}$ , que se utilizó como muestra prueba (círculo blanco). Esta superred irradiada muestra efectos estructurales y temperatura crítica semejantes a películas de YBCO irradiadas con  $\text{He}^+$ , en las que el efecto de la implantación se ha estudiado ampliamente [7].

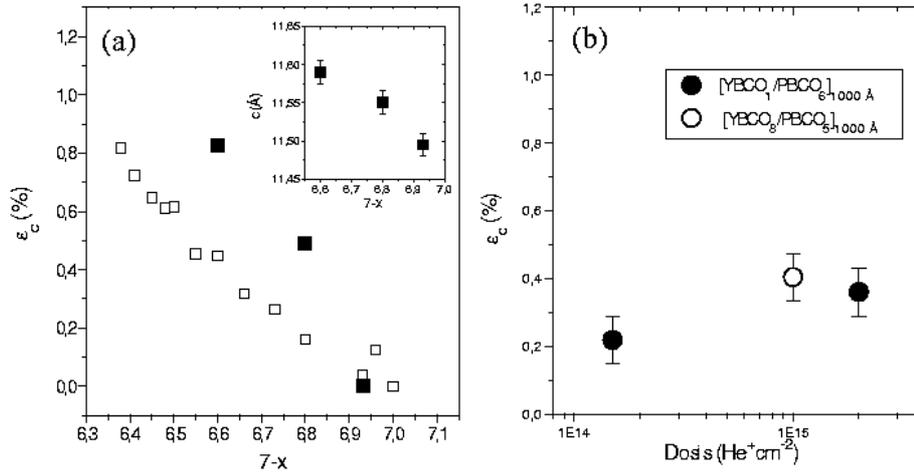


Figura 5: Deformación uniaxial a lo largo del eje  $c$  de: (a) películas desoxigenadas de YBCO (cuadrados abiertos, [12]) y de las superredes  $[\text{YBCO}_1/\text{PBCO}_5]_{1000\text{\AA}}$  (cuadrados negros) en función del contenido de oxígeno por celda,  $7-x$ . Inset: parámetro  $c$  de las multicapas obtenido del refinamiento estructural en función del contenido de oxígeno. (b) Deformación uniaxial en multicapas  $[\text{YBCO}_1/\text{PBCO}_6]_{1000\text{\AA}}$  (círculos negros) y  $[\text{YBCO}_8/\text{PBCO}_5]_{1000\text{\AA}}$  (círculo blanco) irradiadas con  $\text{He}^+$ , en función de la dosis de implantación.

## VII. 4. Propiedades superconductoras.

### VII. 4.1. Muestras desoxigenadas.

Las características de resistencia frente a temperatura de una serie de superredes  $[\text{YBCO}_1/\text{PBCO}_5]_{1000\text{\AA}}$  desoxigenadas se muestran en la figura 6. La línea de puntos representa la superred con dopado óptimo. Las líneas discontinuas corresponden a las características de multicapas de composición  $x = 0.4$  y  $x = 0.4$  desoxigenadas *in-situ*, esto es, inmediatamente después de ser crecidas y dentro de la cámara del sistema de pulverización catódica. Estas medidas muestran comportamiento de la curvatura en el estado normal típicos de películas desoxigenadas. Las líneas sólidas muestran las curvas de resistencia de superredes en que la deficiencia de oxígeno es muy pequeña,

desoxigenadas *ex-situ* mediante recocidos sucesivos de pocas horas a temperaturas del orden de 95-120 °C en atmósfera de nitrógeno.

A mayor deficiencia de oxígeno en las muestras, o lo que es lo mismo, a menor número de portadores superconductores en los planos de  $\text{CuO}_2$ , la resistencia en el estado normal aumenta, mientras que la  $T_c$  disminuye gradualmente. Si al disminuir la concentración de portadores en los planos las propiedades superconductoras se degradan es evidente que las superredes  $[\text{YBCO}_1/\text{PBCO}_5]_{1000 \text{ \AA}}$  *no están sobre-dopadas* de partida como efecto de los profundos cambios estructurales provocados por la tensión epitaxial. Si el caso fuera el contrario, disminuir la concentración de portadores debería mejorar las propiedades superconductoras. Se puede descartar así la posibilidad del dopado en exceso como explicación de la depresión de la temperatura crítica en películas ultradelgadas tensadas de YBCO.

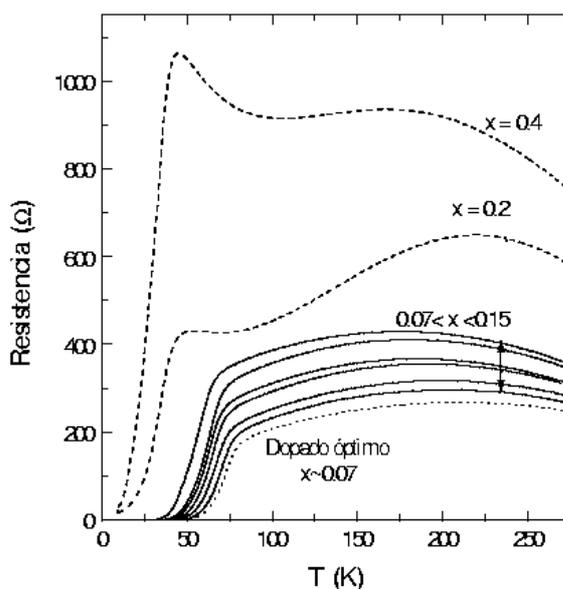


Figura 6: Características de resistencia frente a temperatura de superredes  $[\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x} \text{ 1c.u.}/\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x} \text{ 5c.u.}]_{1000 \text{ \AA}}$  desoxigenadas, con  $x$  variable tal como se indica en la figura.

#### VII. 4.2. Muestras implantadas

En la figura 7 se ve la dependencia de la  $T_c$  con la dosis de implantación para la superred  $[\text{YBCO}_1/\text{PBCO}_6]_{1000 \text{ \AA}}$  implantada sucesivamente con dosis crecientes, desde  $5 \cdot 10^{12} \text{ He}^+ \cdot \text{cm}^{-2}$  hasta  $2 \cdot 10^{15} \text{ He}^+ \cdot \text{cm}^{-2}$  (círculos negros, también en el inset). La  $T_c$  de la muestra no implantada es de 51K. El cuadrado blanco representa la  $T_c$  de la multicapa prueba  $[\text{YBCO}_8/\text{PBCO}_5]_{1000 \text{ \AA}}$  irradiada con una dosis de  $1 \cdot 10^{15} \text{ He}^+ \cdot \text{cm}^{-2}$  (círculo

blanco) que exhibe una depresión de  $T_c$  similar a la de películas delgadas de YBCO implantadas con la misma dosis (diamantes blancos, datos obtenidos de la referencia 11)

Como se puede observar la  $T_c$  de las capas irradiadas disminuye con la dosis (ver inset). El efecto de dosis tan pequeñas como  $5 \cdot 10^{12} \text{ He}^+ \cdot \text{cm}^{-2}$ , que no se aprecia en películas delgadas de YBCO, es notable en estas superredes tensadas, provocando una disminución de la  $T_c$  de 5K. Por otra parte, una dosis de  $2 \cdot 10^{15} \text{ He}^+ \cdot \text{cm}^{-2}$  es suficiente para destruir la superconductividad de estas capas, mientras que películas de YBCO irradiadas con la dosis semejantes son superconductoras. La multicapa relajada  $[\text{YBCO}_8/\text{PBCO}_5]_{1000\text{\AA}}$  se comporta a todos los efectos como una película delgada de YBCO. La diferencia principal entre estos dos tipos de superredes es la estructura expandida en el plano para la  $[\text{YBCO}_1/\text{PBCO}_6]_{1000\text{\AA}}$ . A resultas, en esta muestra el oxígeno de las cadenas de CuO estará más débilmente ligado. Por otra parte, la estructura expandida proporciona un espacio mayor en la posición intersticial O(5), a lo largo del eje- $a$ , que normalmente no se ocupa. Estos hechos son indicativos de que el daño producido por la irradiación con  $\text{He}^+$  se traduce en desplazamientos puntuales de los oxígenos de las cadenas de CuO. En virtud de esta hipótesis se puede entender que las superredes tensadas sean más sensibles a la implantación.

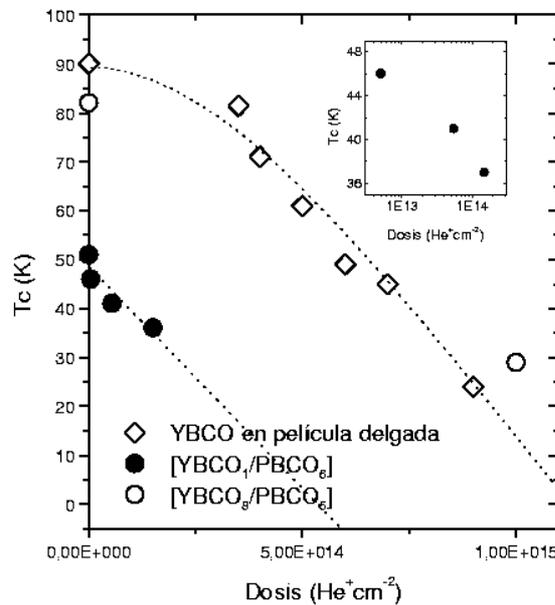


Figura 7: Dependencia de la  $T_c$  en función de la dosis de irradiación para la superred tensada  $[\text{YBCO}_1/\text{PBCO}_6]_{1000 \text{ \AA}}$  (círculos negros) y para la superred relajada  $[\text{YBCO}_8/\text{PBCO}_5]_{1000 \text{ \AA}}$  (círculos blancos). Los diamantes representan la dependencia de la  $T_c$  con la irradiación de películas delgadas de YBCO para comparación (datos tomados de D. Arias, Tesis Doctoral). Inset: Datos aumentados de tamaño por claridad de la  $T_c$  en función de la dosis para la superred  $[\text{YBCO}_1/\text{PBCO}_6]_{1000 \text{ \AA}}$ .

## VII. 5. Cambios en las distancias interatómicas y efecto sobre la superconductividad.

Los cambios de las distancias interatómicas encontrados tanto en superredes desoxigenadas como implantadas se presentan en la figura 8. En dicha figura se representan las distintas deformaciones absolutas ( $d-d_0$ ) de las tres distancias más importantes a lo largo del eje- $c$ , en función del incremento de la  $T_c$  ( $T_c-T_{c0}$ ) que exhiben las muestras sometidas a los distintos tratamientos. Estas distancias son: distancia de la tierra rara a los planos de  $\text{CuO}_2$  (en negro), de los planos al ión Ba (puntos rojos), y del Ba a las cadenas de  $\text{CuO}$  (azul). Las superredes  $[\text{YBCO}_1/\text{PBCO}_5]_{1000\text{\AA}}$  desoxigenadas se representan con cuadrados sólidos, mientras que para las implantadas se han elegido círculos, sólidos para multicapas tensadas  $[\text{YBCO}_1/\text{PBCO}_6]_{1000\text{\AA}}$  y abiertos para la muestra  $[\text{YBCO}_8/\text{PBCO}_5]_{1000\text{\AA}}$ . Sobre la misma gráfica están los datos experimentales correspondientes a películas de YBCO desoxigenadas [12] (para cada distancia o color véase los puntos más pequeños).

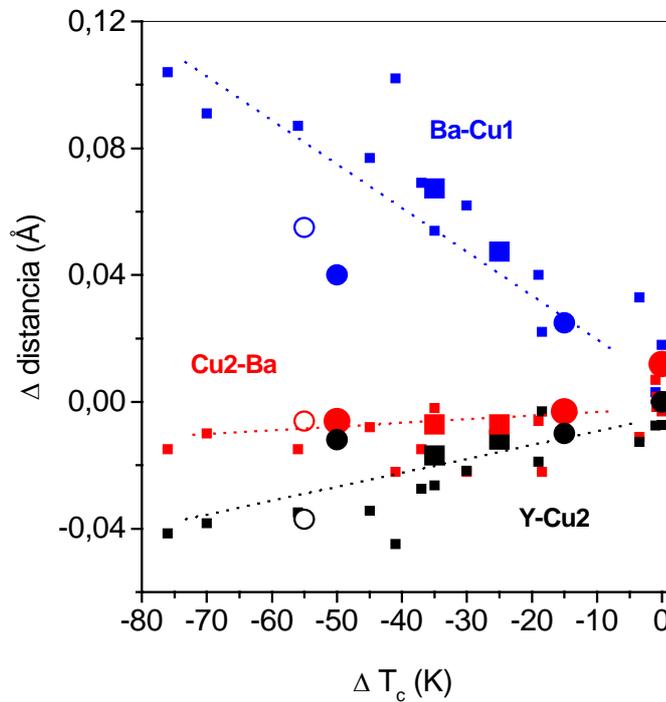


Figura 8: Incrementos de cada una de las principales distancias interatómicas a lo largo del eje- $c$  frente al cambio correspondiente de la  $T_c$  encontrado en superredes  $[\text{YBCO}_1/\text{PBCO}_5]_{1000\text{\AA}}$  desoxigenadas (cuadrados) e implantadas (círculos). La clave de colores es: azul = distancia entre el Ba y las cadenas de  $\text{CuO}$ , rojo = distancia entre el Ba y los planos de  $\text{CuO}_2$ , negro = distancia entre los planos y la tierra rara, el Y. Los círculos sólidos corresponden a la superred  $[\text{YBCO}_1/\text{PBCO}_6]_{1000\text{\AA}}$  implantada mientras que el círculo abierto representa la superred  $[\text{YBCO}_8/\text{PBCO}_5]_{1000\text{\AA}}$  irradiada. Para cada distancia se adjunta los cambios correspondientes en películas de YBCO desoxigenadas (cuadrados pequeños) [12].

Los cambios estructurales encontrados en las multicapas desoxigenadas muestran una dependencia con la Tc idéntica a los cambios reportados en películas de YBCO desoxigenado obtenidos por difracción de neutrones [12]. Se demuestra así que al disminuir la estequiometría de oxígeno en las superredes tensionadas, los cambios que se siguen tienen un carácter idéntico a los que se dan en el YBCO desoxigenado en película delgada. La distancia entre planos disminuye con menor contenido de oxígeno, la distancia del plano de  $\text{CuO}_2$  al Ba se mantiene casi constante, mientras que la distancia del Ba a las cadenas aumenta rápidamente.

Por otra parte, la irradiación con  $\text{He}^+$  en las superredes provoca cambios semejantes a la desoxigenación (ver círculos en la figura 8). La distancia del ión Ba a las cadenas aumenta considerablemente con la dosis, a la vez que disminuye la Tc, mientras que la distancia entre el Ba y los planos de  $\text{CuO}_2$  no varía apreciablemente. La distancia entre planos se mantiene aproximadamente constante para las multicapas  $[\text{YBCO}_1/\text{PBCO}_6]_{1000\text{\AA}}$  tensionadas, mientras que disminuye al mismo ritmo que el YBCO desoxigenado para la superred  $[\text{YBCO}_8/\text{PBCO}_5]_{1000\text{\AA}}$  relajada. El comportamiento estructural observado en multicapas con deficiencias de oxígeno en las cadenas de CuO y superredes irradiadas con iones ligeros es cuantitativa y cualitativamente semejante. En vista de estos resultados, y de que la estructura de la superred no se degrada, se confirma que la implantación con  $\text{He}^+$  en este rango de dosis y a 80keV sólo provoca la generación de defectos puntuales, principalmente *desplazamientos del oxígeno de las cadenas de CuO del plano basal* [7,13]. Esta explicación es tanto más firme en cuanto que las superredes con capas de YBCO de una sola celda unidad están extendidas en el plano, y como ya hemos apuntado, el oxígeno de las cadenas, que ya de por sí es el ión más débilmente ligado de la celda, es aún más fácil de desplazar. Además la estructura tensionada en extensión de la celda unidad permite que los iones desplazados de la posición O(1) de las cadenas salten a la O(5), a lo largo del eje-*a*, posición normalmente vacía en la estructura del Y-123, facilitando el desplazamiento de los iones.

En la figura 8 se observa que las distancias interatómicas que muestran una mayor relación con el cambio en la temperatura crítica son la distancia entre planos y la distancia entre el Ba y las cadenas de CuO. Puesto que aún no está establecido cual de todas las distancias dentro de la celda es la relevante al mecanismo de la superconductividad de alta temperatura toda información que arroje cierta luz al respecto es importante. A la vista de esta figura hemos intentado recopilar todos los

datos estructurales de nuestro estudio, para intentar encontrar alguna correlación con las propiedades superconductoras, véase la figura 9. En esta gráfica se muestra el cambio relativo de la  $T_c$  en función de la deformación en cada distancia que se ha encontrado en todas las muestras de este estudio, multicapas con distinto grosor de YBCO, superredes irradiadas, desoxigenadas y también las películas desoxigenadas de YBCO [12] para comparación. En el eje Y se pinta el cambio relativo de la  $T_c$ :  $(T_c - T_{c_0})/T_{c_0}$ . Con  $T_{c_0}$  se simboliza el valor de la temperatura crítica en equilibrio para cada tipo de muestras: al representar el conjunto de multicapas con distinto grado de tensión epitaxial se toma como equilibrio el valor de la  $T_c$  de la muestra relajada, 88K. Para las superredes desoxigenadas e implantadas se ha tomado como  $T_{c_0}$  de equilibrio la  $T_c$  de la muestra antes del proceso de implantación o desoxigenación. Con las películas de YBCO desoxigenadas se sigue el mismo criterio. En el eje X se ha representado la deformación relativa de cada una de las dos distancias interatómicas, en (a) se pinta la distancia entre planos, con  $\varepsilon_c = \Delta \text{ReCu2}/\text{ReCu2}$ , y en (b) se muestra la deformación relativa de la distancia entre el Ba y las cadenas,  $\varepsilon_c = \Delta \text{BaCu1}/\text{BaCu1}$ , siguiendo el mismo criterio al asignar los valores de equilibrio.

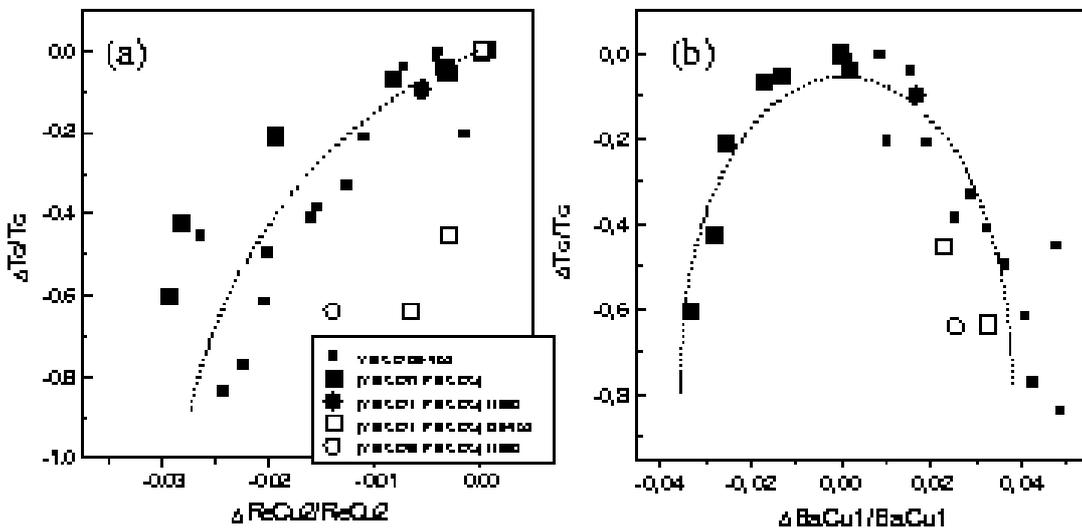


Figura 9: Cambios relativos de la temperatura crítica en función de los cambios relativos que se dan en la distancia entre los planos de  $\text{CuO}_2$  y la tierra rara (a) y los cambios en la distancia del ión Ba a las cadenas (b). Los cuadrados sólidos representan la serie de multicapas  $[\text{YBCO}_n/\text{PBCO}_5]_{1000 \text{ \AA}}$  con  $12 > n > 1$  c.u. de YBCO. Los cuadrados abiertos se corresponden con las muestras  $[\text{YBCO}_1/\text{PBCO}_5]_{1000 \text{ \AA}}$  desoxigenadas. Los círculos representan las multicapas implantadas. Los cuadrados pequeños son las películas de YBCO desoxigenadas [12]. Las líneas punteadas revelan la tendencia general de los datos.

A la vista de la figura 9(a) se podría concluir que la  $T_c$  tiende a disminuir cuando decrece la distancia entre planos de  $\text{CuO}_2$ , observación que estaría de acuerdo con algunos autores [14], que ven aumentos de la temperatura crítica en películas de  $\text{La}_{1.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CuO}_4$  comprimidas epitaxialmente. En estas películas el parámetro  $c$  aumenta, y por tanto la distancia entre planos  $\text{CuO}_2$  consecutivos también. Esta distancia tiene un papel fundamental en importantes teorías sobre la superconductividad que implican el acoplo Josephson entre planos superconductores [15], aunque recientemente se ha demostrado que la  $T_c$  en compuestos de  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  es independiente de la separación entre planos [16].

En cuanto a la dependencia de la  $T_c$  con la distancia entre el ión Ba y las cadenas, en la figura 9(b), parece haber una correlación evidente entre ambas. Sin embargo, a la vista de todos los factores incluidos en la gráfica, y de las interdependencias que puede haber entre ellos, concluir que esta es la distancia relevante a la superconductividad sería, como poco, atrevido. En cualquier caso, el aspecto de esta curva recuerda mucho a la dependencia parabólica de la  $T_c$  con el número de portadores, presentando un máximo para la  $T_c$  que se correspondería con el dopado óptimo. Esto nos hace pensar que realmente existen unas dimensiones óptimas en la celda unidad para las que la transferencia de carga es más eficiente.

Por otra parte, los cambios en esta distancia interatómica afectarán directamente a todo el bloque de perovskita del gran catión de Ba, y en particular a la posición del oxígeno apical. Este ión, situado entre las cadenas de  $\text{CuO}$  y los planos, actúa de intermediario en la transferencia de carga de cadenas a planos y su posición está implicada en algunas de las teorías más llamativas de los últimos años [17,18]. Los rayos-x no son sensibles a los átomos ligeros, y en particular, al oxígeno. Por este motivo en este trabajo no se han incluido en ningún momento parámetros estructurales relativos al oxígeno apical. En cualquier caso nuestros estudios apuntan a que este ión acusa en todos los casos, bien sea por la tensión epitaxial, por la desoxigenación o incluso por la irradiación, cambios importantes en su entorno inmediato. En vista del comportamiento descrito en la figura 9(b) no sería descabellado concluir que la distancia entre el oxígeno apical y las cadenas o a los planos de  $\text{CuO}_2$  podría ser la determinante en el mecanismo de la superconductividad de alta temperatura.

## VII. 6. Conclusiones.

Al disminuir el espesor de la capa superconductora en superredes de YBCO/PBCO los efectos de la tensión epitaxial se hacen patentes, a la vez que la  $T_c$  se deprime substancialmente. A consecuencia de los cambios estructurales encontrados en capas ultradelgadas de YBCO (de grosor igual a una sola unidad) la estructura electrónica del superconductor presenta cambios notorios. En estas condiciones, hemos comprobado que la densidad de portadores superconductores sufre cambios drásticos, que deben influir en la depresión de la  $T_c$

La  $T_c$  de los materiales HTCS muestra una dependencia parabólica con el número de portadores en los planos de  $\text{CuO}_2$ , presentando un máximo que define el grado de dopado óptimo. Para el YBCO éste se corresponde con una estequiometría de 6.93 iones de O por celda, ordenados en cadenas de Cu-O a lo largo del eje- $b$  cristalográfico. La  $T_c$  deprimida de capas ultradelgadas ha de encontrarse en algún lugar sobre esta curva, a un lado u otro del máximo, y debe estar asociada bien a un exceso o a un defecto de dopado en los planos. Para clarificar este interrogante se han producido superredes desoxigenadas, esto es, se ha disminuido naturalmente el número de portadores en los planos de las superredes tensadas. El análisis estructural de dichas muestras demuestra que la desoxigenación es eficiente y controlada. La estructura de las capas varía igual que la de películas delgadas de YBCO desoxigenado reportadas en la literatura. La  $T_c$  de estas superredes se deprime sistemáticamente al disminuir el contenido de oxígeno y por tanto el número de portadores, lo que descarta la posibilidad de un exceso de dopado de portadores en los planos a consecuencia de los cambios estructurales en capas tensadas. A la vista de todos estos resultados se puede concluir que *la depresión de la  $T_c$  en las capas ultradelgadas tensionadas está relacionada con una disminución en la concentración de portadores.*

Las superredes tensadas son especialmente sensibles al desorden causado por la irradiación con iones ligeros de  $\text{He}^+$  a 80keV, acusando efectos del daño para dosis relativamente bajas. Como resultado de la irradiación el parámetro  $c$  aumenta y la distancia entre planos disminuye mientras que la distancia del Ba a las cadenas aumenta. Estos cambios están en acuerdo cualitativo y cuantitativo con los observados en muestras desoxigenadas, confirmándose que la irradiación en estas condiciones causa desplazamientos del oxígeno en las cadenas de CuO. Como resultado de la estructura extendida en el plano, el oxígeno de las cadenas está más débilmente ligado, y es fácil

de desplazar a la posición O(5). A consecuencia del acortamiento de las cadenas de CuO, la  $T_c$  de estas muestras se deprime substancialmente mas deprisa con la irradiación que la de películas delgadas de YBCO.

Entre todos los cambios observados en la estructura de capas delgadas de YBCO, como consecuencia de la tensión epitaxial, de la desoxigenación o de la irradiación, parece haber una correlación entre la disminución de la  $T_c$  de estas capas y el comportamiento de algunas de las distancias interatómicas. En todas las series de muestras parece haber una tendencia a la baja de la  $T_c$  cuando disminuye la distancia entre los planos de  $\text{CuO}_2$  sea cual sea la causa de esta disminución. Parece encontrarse una correlación aún más intensa entre la variación de la  $T_c$  y cambios en la distancia del ión Ba a las cadenas de CuO. Aunque esto no significa necesariamente que esta distancia sea la distancia relevante al mecanismo de la superconductividad de alta temperatura si parece indicar que los cambios estructurales en este bloque de la celda unidad son tremendamente influyentes en esta familia de superconductores.

## VII. 7. Referencias

- [1] M. Tinkham. *Introduction to superconductivity*. McGraw-Hill 1996.
- [2] M. Varela, D. Arias, Z. Sefrioui, C. León, C. Ballesteros, J. Santamaría. Phys. Rev. B **62** 12509 (2000)
- [3] T. Nagaoka, Y. Matsuda, H. Obara, A. Sawa, T. Terashima, I. Chong, M. Tanako, M. Suzuki. Phys. Rev. Lett. **80** 3594 (1998)
- [4] R.F. Egerton. *Electron energy loss in the electron microscope*. Plenum Press, New York (1996)
- [5] S.J. Pennycook, B. Rafferty, P.D. Nellist. Microsc. Microanal. **6** 343 (2000)
- [6] B. Rafferty, S.J. Pennycook. Ultramicroscopy **78** 141 (1998)
- [7] D. Arias. Tesis Doctoral.
- [8] D. Arias, Z. Sefrioui, M. Varela, G. D. Loos, C. León, and J. Santamaría. Inst. Phys. Conf. Ser. **167**, 815-818 (2000).
- [9] E. Osquiguil, M. Maenhoudt, B. Wuyts, Y. Bruynseraede, Appl. Phys. Lett. **60**, 1627 (1992)
- [10] Z. Sefrioui, D. Arias, M. Varela, J.E. Villegas, M.A. López de la Torre, C. León, G.D. Loos, J. Santamaría. Phys. Rev. B **60**, 15423 (1999)
- [11] E. E. Fullerton, I. K. Schuller, H. Vanderstraeten, Y. Bruynseraede, Phys. Rev. B **45**, 9292 (1992)
- [12] J. D. Jorgensen, S. Pei, P. Lightfoot, D.G. Hinks, B. W. Veal, B. Dabrowski, A.P. Paulikas, R.Kleb. Physica C **171**, 93 (1990)
- [13] M.A. Navacerrada, Z. Sefrioui, D. Arias, G. Loos, C. León, M.L. Lucía, J. Santamaría, F. Sánchez-Quesada, M.Varela. Appl. Phys. Lett. **76** 3289 (2000).
- [14] J.-P. Locquet, J. Perret, J. Fompeyrine, E. Machler, J.W. Seo, G. Van-Tendeloo, Nature **394**, 453 (1998)
- [15] S. Chakravarty, A. Sudbø, P. W. Anderson, S. Strong, Science **261**, 337 (1993); P. W. Anderson, Science **268**, 1154 (1995); A. J. Leggett, Science **274**, 587 (1996)
- [16] J. H. Choy, S. J. Kwon, and G. S. Park, Science **280**, 1589 (1998)
- [17] Y. Ohta, T. Tohyama, and S. Maekawa, Phys. Rev. B **43**, 2968 (1991).
- [18] M. H. Whangbo and C. C. Torardi, Science **249**, 1143 (1990).

## Capítulo VIII.

### **MAGNETOTRANSPORTE EN PELÍCULAS ULTRADELGADAS DE $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ EN SUPERREDES DE $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}/\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$**

El estudio de las propiedades físicas de los superconductores de alta temperatura en película delgada es importante tanto para estudios fundamentales sobre los mecanismos de la superconductividad como para el desarrollo de aplicaciones tecnológicas. Como hemos visto, las superredes representan una buena aproximación para entender las propiedades físicas de los superconductores HTCS puesto que permiten diseñar artificialmente nuevas estructuras cristalinas modificando artificialmente la anisotropía del sistema [1]. Por ejemplo, permiten estudiar la superconductividad en capas tan delgadas como una sola celda unidad intercaladas con otras capas de otros materiales con distintas propiedades. Así, es posible controlar la distancia entre las parejas de planos superconductores de  $\text{CuO}_2$  y jugar con la dimensionalidad del sistema de vórtices cuando se aplica un campo magnético en la dirección del eje- $c$ . Sobre esta base, varios autores han estudiado en profundidad las características y la dinámica de los vórtices en películas ultradelgadas de YBCO estudiando las propiedades de magnetotransporte de superredes de YBCO/PBCO orientadas según el eje- $c$  [ver por ejemplo las referencias 1 y 2], estableciendo las características del acoplo superconductor a través del aislante y estudiando fenómenos relacionados con la dimensionalidad del sistema, en función tanto del espesor de la capa superconductora como del de la capa aislante.

Por nuestra parte, a lo largo de este trabajo hemos demostrado que podemos crecer coherentemente capas de YBCO de grosor igual a una sola celda unidad sobre largas distancias laterales embutidas entre capas de PBCO, y hemos intentado analizar al detalle la superconductividad en estas películas ultradelgadas desde los puntos de vista más variados. En este capítulo presentamos el análisis de las propiedades de

magnetotransporte de capas ultradelgadas de YBCO en superredes de composición nominal  $[\text{YBCO}_1/\text{PBCO}_5]_{1000\text{\AA}}$ , utilizándolas una vez más como modelo para sondear las propiedades fundamentales de los superconductores de alta temperatura.

### VIII. 1. Vórtices en capas ultradelgadas de YBCO.

Hasta el momento se ha dedicado un gran esfuerzo al estudio del diagrama de fases H-T y las propiedades del sistema de vórtices en  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ , tanto en el material bloque como en película delgada. Desde este punto de vista el YBCO es un sistema tridimensional, con valores del parámetro de anisotropía  $\gamma = (\rho_c / \rho_{ab})^{1/2}$  igual a 7 [3]. Esto significa que los vórtices están fuertemente correlacionados a lo largo del eje-c, lo que en películas delgadas resulta en que la longitud de correlación correspondiente,  $\xi_c$ , es mayor que el espesor de la lámina [4,5]. De esta manera la fase de la función de onda a lo largo de toda la línea del vórtice en el superconductor es la misma en todo el espesor de la muestra, condicionando las propiedades de transporte. En estas condiciones el tamaño de la región crítica es muy pequeño, y, dado que la corriente crítica por encima de la línea de irreversibilidad se hace cero el material no resulta muy conveniente desde el punto de vista de las aplicaciones. Por otra parte, al disminuir el contenido de oxígeno en las películas de YBCO se da un efecto muy relevante: el sistema del vidrio de vórtices pasa de ser tridimensional (3D) a comportarse de una manera bidimensional (cuasi-2D) [6]. Y para altos campos magnéticos el sistema resulta ser bidimensional puro, con temperatura de transición vítrea,  $T_g$ , igual a 0 K [6-9]. La anisotropía del material aumenta de una manera natural en este tipo de muestras hasta un valor entre 30-100, comparable al de superconductores fuertemente anisótropos como el del  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  [6].

En este sentido, una de las motivaciones de producir superredes es la de modificar artificial y controladamente la anisotropía del material. Con un espaciador de 5 celdas unidad de PBCO las capas superconductoras de YBCO quedan totalmente desacopladas, provocando que el sistema de vórtices también se comporte como bidimensional puro y la anisotropía del material se vuelva infinita (ver [1] y la bibliografía incluida). Para superconductores muy anisótropos en campo magnético perpendicular a los planos de  $\text{CuO}_2$  ( $H \parallel c$ ) los vórtices se pueden representar como un apilamiento de vórtices bidimensionales o *pancakes* localizados en los planos

superconductores de  $\text{CuO}_2$ . Por estos motivos, el sistema  $[\text{YBCO}_1/\text{PBCO}_5]_{1000\text{\AA}}$  es muy apropiado para el experimento. En este tipo de superred las capas de YBCO están desacopladas a lo largo del eje- $c$ , esto es, la fase del parámetro de orden no guarda correlación de una capa a la inmediata, y por tanto constituye una nueva aproximación para estudiar los fenómenos de disipación asociados al magnetotransporte en YBCO bidimensional puro.

Estos fenómenos aparecen al hacer pasar una densidad de corriente  $\mathbf{j}$  por el superconductor sometido a un campo magnético. Esta densidad de corriente es responsable de la aparición de una fuerza sobre las líneas de campo magnético o vórtices, la fuerza de Lorenz, que para un elemento de corriente se puede escribir como  $\vec{F} = \vec{j} \times \vec{B}$ . El movimiento de los vórtices bajo esta fuerza provocará una disipación eléctrica medible, y de su análisis se pueden extraer los detalles de la dinámica del proceso [6].

En particular, la posibilidad de disipación por túnel de vórtices es un tema de creciente interés en los últimos años. Este tema ha sido estudiado teóricamente por Blatter *et al* [10], en términos de las teorías de pinning colectivo, mostrando que, en el límite de disipaciones intensas (régimen no lineal) y para campos magnéticos moderados la velocidad de tunelamiento de vórtices aislados viene determinada por la razón de la resistividad en el estado normal y la longitud de coherencia superconductora,  $(e^2/\hbar)\rho_n/\xi$ . Cuando este cociente es del orden de la unidad es esperable un túnel de vórtices intenso. La elevada resistividad en el estado normal y las cortas longitudes de coherencia favorecen este mecanismo en los HTCS a bajas temperaturas. De acuerdo con la teoría del túnel en un sistema 3D, las correlaciones en el plano controlan el tamaño del manojito de vórtices, que constituye el objeto que tunelea. La velocidad de túnel depende exponencialmente del volumen de correlación, dificultando la observación de estos fenómenos. En cambio, para un sistema de vórtices de naturaleza 2D las correlaciones se destruyen en el régimen de altas densidades de corriente, es más, el volumen de correlación es muy pequeño a causa de la pequeña longitud de correlación a lo largo del eje- $c$ , limitada por el tamaño de la celda unidad. Por este motivo los sistemas bidimensionales puros son muy adecuados para la observación de fenómenos asociados al túnel.

En otro orden, Fischer, Tokayasu y Young [11] han predicho un régimen de disipación relacionado con un mecanismo de variable-range-hopping (VRH) en

superconductores bidimensionales a bajas temperaturas, en el límite lineal. En ausencia de acoplo Josephson entre pares de planos de  $\text{CuO}_2$  la fase vidrio de vórtices se hace inestable y la transición vítrea se da a una temperatura  $T_g = 0 \text{ K}$  [12]. Por este motivo, en sistemas bidimensionales puros el vidrio solo aparece a  $0 \text{ K}$ . Al aplicar campo magnéticos aplicados perpendicularmente a los planos de  $\text{CuO}_2$  a  $T = 0 \text{ K}$  sólo diverge la longitud de correlación transversal,  $\xi_{2D}$ , siendo las correlaciones en la dirección del campo menores que la separación entre parejas de planos no consecutivos de  $\text{CuO}_2$ . En un entorno de  $T = 0 \text{ K}$  se desarrollan correlaciones típicas del vidrio con una longitud característica  $\xi_{2D}$  que diverge como:

$$\xi_{2D} = a_0 \cdot \left( \frac{\epsilon_0 d}{k_B T} \right)^{v_{2D}} \quad [1]$$

siendo  $v_{2D}$  el exponente característico de un vidrio de vórtices 2D puro,  $a_0$  es el espaciado entre vórtices  $a_0 = (\phi_0/B)^{1/2}$  y  $\epsilon_0 d$  es la energía a un segmento de vórtice de longitud  $d$  [12]. A densidades de corriente bajas las dimensiones laterales sondeadas serán mayores que  $\xi_{2D}$ . Estas correlaciones devienen en movimientos colectivos de manojos de vórtices de tamaño lateral igual a  $\xi_{2D}$ . En el límite clásico de la teoría del vidrio de vórtices, el movimiento de los mismos conlleva la activación térmica por encima de barreras comparables a  $k_B T$ , de manera que la resistividad lineal (óhmica) tendrá una dependencia del tipo:

$$\rho_{lin} \propto \exp \left[ - \left( \frac{T_0}{T} \right)^p \right] \quad [2]$$

siendo  $T_0$  una temperatura característica y el exponente  $p$  igual o mayor que 1 [12]. Cuando la temperatura disminuye, este régimen evoluciona hasta el VRH [11]. El VRH se debe al túnel de vórtices y se caracteriza por una resistividad lineal como la que describe la ecuación [2], con valores del exponente  $p$  en el rango  $2/3 - 4/5$ . Cuando  $T \rightarrow 0 \text{ K}$  el movimiento de los vórtices cesa, el sistema se congela en un estado de vidrio superconductor, y no se observa la saturación de la resistencia característica de los fenómenos de túnel. La escala de longitudes relevante ahora es  $a_v$ , la longitud de localización del vórtice, que diverge cuando se aproxima la transición superconductor-aislante al aumentar el campo magnético externo. El régimen de VRH cuántico dominará cuando  $a_v$  se haga comparable al espaciado promedio entre vórtices [11]. En presencia de una densidad de corriente dada  $j = j_{nl}$ , y cuando la energía necesaria para crear excitaciones de los vórtices,  $j_{nl} \phi_0 \xi_{2D}$  se hace comparable a la energía térmica,

$k_B T$  el mecanismo cambia desde el régimen lineal a otro no lineal. A resultados de esto se puede escribir:

$$j_{nl} = \frac{(k_B T)^{1+\nu_{2D}}}{\phi_0 a_0 (\epsilon_0 d)^{\nu_{2D}}} \quad [3]$$

Y la función del escalaje propuesta por Dekker et al [13] en el caso bidimensional puro es:

$$\rho \cdot \exp\left[\left(\frac{T_0}{T}\right)^p\right] = f\left(\frac{j}{T^{1+\nu_{2D}}}\right) \quad [4]$$

## VIII. 2. Experimental.

En este trabajo se han medido las propiedades de magnetotransporte de capas de YBCO de grosor igual a una sola celda unidad de YBCO crecidas en superredes de [YBCO<sub>1 c.u.</sub>/PBCO<sub>5 c.u.</sub>]<sub>1000Å</sub> orientadas según el eje-*c* y crecidas sobre sustratos de STO (100) en las mismas condiciones descritas en capítulos anteriores. Las medidas de magnetotransporte se realizaron en el criostato de He líquido de marca OXFORD descrito en el capítulo 1. Se realizaron medidas de la resistencia frente a la temperatura ( $R - T$ ) en campos magnéticos de hasta 8T, y también se midieron las características de intensidad de corriente frente a voltaje ( $I - V$ ). A tal efecto se fotolitografiaron las muestras, para obtener puentes de dimensiones apropiadas, de sección  $300 \times 400 \mu\text{m}^2$ . La estabilidad requerida en la temperatura antes de las medidas es de 50mK. El campo magnético (0-8T) siempre se aplicó en la dirección paralela al eje-*c*.

## VIII. 3. Medidas de transporte y carácter bidimensional puro del sistema, con $T_g = 0$ K.

La figura 1 muestra las características de corriente frente a voltaje,  $I - V$ , en doble escala logarítmica para la multicapa [YBCO<sub>1 c.u.</sub>/PBCO<sub>5 c.u.</sub>]<sub>1000Å</sub> medida a un campo paralelo al eje *c* de 0.5 T. A partir de éstas se puede obtener toda la información relevante sobre la respuesta de la dinámica de los vórtices en la vecindad de la transición. El rango de temperaturas en que se mueve la medida va desde 8 K hasta 18 K de derecha a izquierda, a incrementos sucesivos de temperatura de 0.4 K. En este sistema la separación entre planos de CuO<sub>2</sub> superconductores no consecutivos es mucho

mayor que la longitud de coherencia a lo largo del eje  $c$ ,  $\xi_c$  (del orden de  $3 \text{ \AA}$  ) Esta anisotropía artificial provocará que el sistema exhiba un carácter puramente bidimensional.

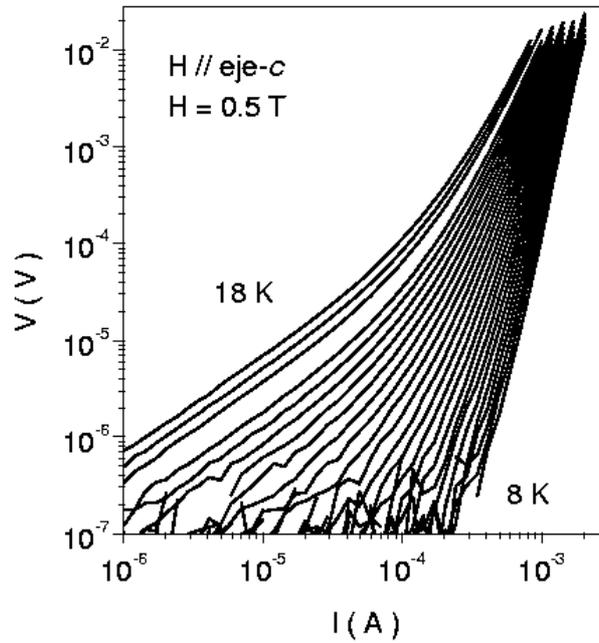


Figura 1: Curvas I-V para un campo  $H=0.5T$ , en doble escala logarítmica. Las isothermas representadas corresponden a un rango de temperaturas entre 8 K y 18 K, medidas a saltos de 0.4K.

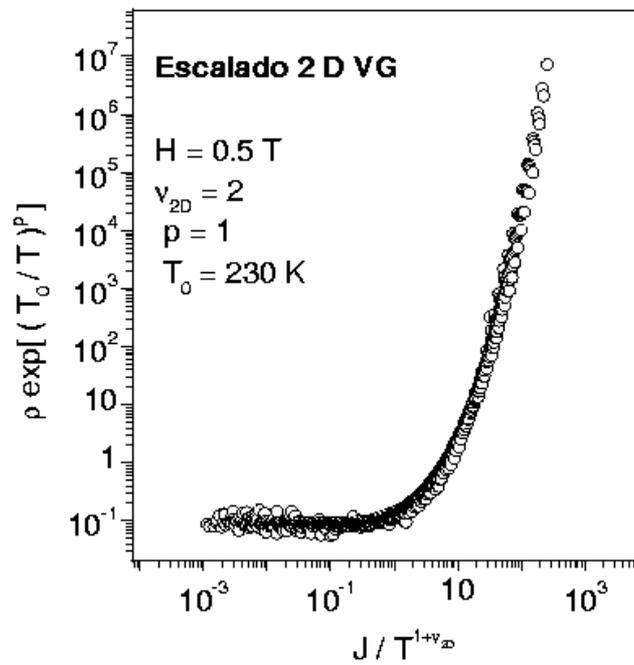


Figura 2: Escalado de las curvas  $\rho$ - $J$  de acuerdo al modelo 2D puro para la superred  $[YBCO_{1-c.u.}/PBCO_5]_{1000\text{\AA}}$  para un campo de 0.5T.

El escalaje crítico es una propiedad de todas las transiciones de fase continuas, y está asociado con la existencia de una escala de longitud que diverge en la transición. En nuestro caso esta dimensión es  $\xi_g$ , la longitud de correlación del vórtice en el vidrio. Se han propuesto leyes de escala para colapsar las curvas I-V sobre una curva maestra en términos de unos exponentes críticos. La evidencia directa del carácter bidimensional puro de la transición se obtiene al representar los datos como  $\rho \cdot \exp[(T_0/T)^p]$  frente a  $J/T^{1+\nu_{2D}}$  tal como propusieron Dekker *et al* [13]. Para campos magnéticos superiores a  $H = 0.1$  T todas las isotermas colapsan en una curva maestra, como se muestra en la figura 2 para el campo magnético  $H = 0.5$  T. Este escalado sugiere una transición al vidrio de vórtices puramente 2D, con unos exponentes  $\nu_{2D} = 2$ ,  $T_0 = 230$  K y  $p = 1$ , y es el que más apropiadamente describe el sistema para campos magnéticos aplicados superiores a  $H = 0.1$ T. El escalado de las correspondientes curvas  $\rho$ -J de acuerdo a las leyes teóricas de la transición del líquido al vidrio de vórtices 2D puro, expuestas anteriormente, confirman la validez del modelo en estas muestras. Debemos resaltar también que no se ha conseguido escalar las características I-V de acuerdo a un modelo 3D ni a uno cuasi-2D.

Por otra parte, podemos estimar la anisotropía del sistema teniendo en cuenta que el campo magnético a partir del que se observa el comportamiento bidimensional puro es  $H = 0.1$  T. Para  $H = 0$  T el sistema exhibe características cuasi-bidimensionales debido al acoplo electromagnético entre *pancakes* en capas superconductoras contiguas. De esta manera, existe un valor de campo aplicado,  $H_{cr}$  para el que se dará el cambio de dimensionalidad del sistema, que debe ser:  $H_{cr} = \frac{\phi_0}{(\gamma \cdot s)^2}$ , donde  $\gamma$  es la anisotropía y  $s$  la distancia entre planos. Dado que  $H_{cr} < 0.1$ T podemos estimar una cota inferior para el parámetro de anisotropía, obteniendo el resultado de  $\gamma > 40$ , consistente con un comportamiento bidimensional puro.

#### **VIII. 4. Disipación en el líquido: VRH y túnel de vórtices.**

La figura 3 muestra las curvas de resistividad eléctrica frente a la temperatura para campos magnéticos variables (de 0 a 8 T) aplicados paralelo al eje-c para la superred  $[\text{YBCO}_{1 \text{ c.u.}}/\text{PBCO}_{5 \text{ c.u.}}]_{1000\text{Å}}$ . Como se puede observar, al aumentar el campo magnético la transición se ensancha notablemente, y disminuye la  $T_c$ . Medidas de resistencia frente

a temperatura con el campo aplicado paralelo a los planos de CuO<sub>2</sub> realizadas en superredes parecidas no muestran ningún ensanchamiento, incluso bajo campos del orden de 19.5 T, lo que señala de nuevo la fuerte anisotropía del sistema [14].

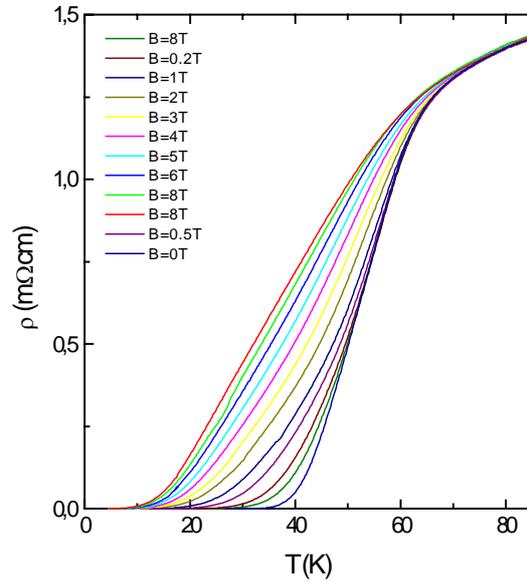


Figura 3: Resistividad frente a temperatura de la multicapa [YBCO<sub>1 c.u.</sub>/PBCO<sub>5 c.u.</sub>]<sub>1000Å</sub> a campos aplicados perpendicularmente a los planos de CuO<sub>2</sub> desde 0.2T hasta 8T.

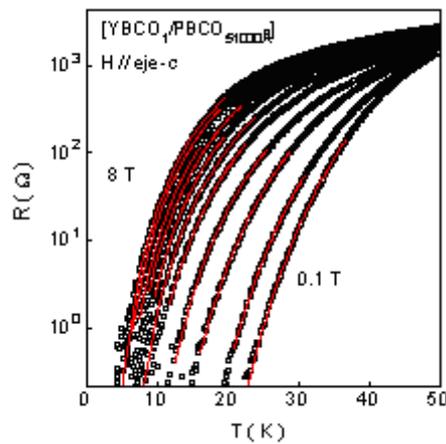


Figura 4: Resistencia lineal en función de la temperatura (cuadrados abiertos) a una serie de campos magnéticos aplicados en la dirección paralela al eje-c, desde 0.1T (derecha) hasta 8T (izquierda), para una multicapa [YBCO<sub>1 c.u.</sub>/PBCO<sub>5 c.u.</sub>]<sub>1000Å</sub>. Las líneas son un ajuste a una dependencia tipo no Arrhenius  $\rho_{lin} \propto \exp\left[-\left(T_0/T\right)^p\right]$  con parámetros  $T_0=230$  K, y  $p = 1.04, 1.00, 0.95, 0.86, 0.79, 0.77, 0.75, 0.72, 0.71, 0.70, 0.68 \pm 0.03$  para campos respectivos de  $H = 0.1, 0.2, 0.5, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7$  y 8 T.

En la figura 4 se muestra el ajuste de la resistividad lineal en escala logarítmica a una dependencia *no Arrhenius* del tipo de la ecuación [2]. Los puntos representan los datos experimentales de la magnetorresistencia frente a la temperatura en campos magnéticos paralelos al eje-c desde 0.1T hasta 8T, como se expresa en la figura. Las líneas superimpuestas son los ajustes teóricos de acuerdo a la ley [2]. Los valores de los parámetros derivados del ajuste son  $T_0 = 230\text{K}$ , independientemente del campo, mientras que  $p$  disminuye al aumentar el campo, siendo  $p = 1.04, 1.00, 0.95, 0.86, 0.79, 0.77, 0.75, 0.72, 0.71, 0.70, 0.68 \pm 0.03$  para campos respectivos de  $H = 0.1, 0.2, 0.5, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7$  y  $8$  T. Tal como se observa en  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.4}$  al aumentar el campo magnético aplicado el exponente  $p$  disminuye [15].

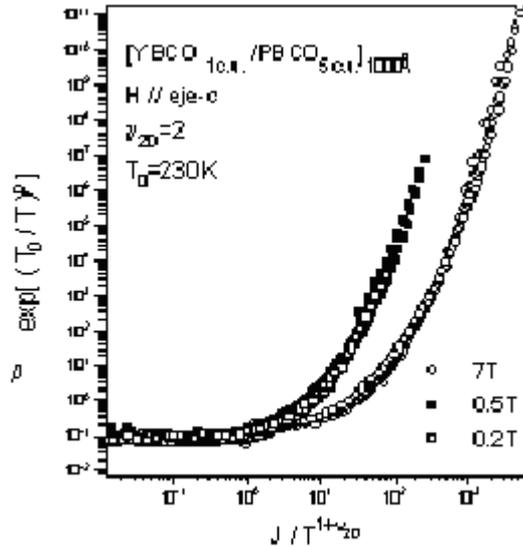


Figura 2: Escalado de las curvas  $\rho$ - $J$  de acuerdo al modelo 2D puro para la superred  $[\text{YBCO}_{10\text{u.}}/\text{PBCO}_{5\text{c.u.}}]_{1000\text{\AA}}$  para campos aplicados de 0.2, 0.5 y 7T (Cuadrados abiertos, cuadrados sólidos y círculos abiertos respectivamente).

Estos valores de  $p$  y  $T_0$  se han contrastado con el escalado de las curvas I-V a distintos campos de acuerdo al modelo de vidrio de vórtices bidimensional. En la figura 5 se resumen los escalados a campos de 0.2T (cuadrados abiertos), 0.5T (cuadrados negros) y 7 T (círculos abiertos). Se puede observar el buen colapso de las isothermas a una curva maestra para cada campo. Nuestros valores experimentales  $\nu_{2D} = 2$ ,  $T_0 = 230$  K y  $p = 1$  para campos de  $H = 0.2\text{T}$  y  $0.5\text{T}$ , y  $p = 0.7$  para  $H = 7\text{T}$  son completamente consistentes con los valores del ajuste de la resistividad lineal.

Sólo a temperaturas lo suficientemente bajas como para que la activación térmica sea despreciable se justifica un proceso disipativo dominado por el túnel de vórtices. El

parámetro relevante a la hora de definir la transición a este régimen cuántico es  $a_v$ , la longitud de localización del vórtice. A bajas temperaturas, cuando  $a_v$  se hace comparable a  $a_0$ , la distancia media entre vórtices definida por la magnitud del campo aplicado, se produce el régimen denominado *variable range hopping* (VRH) cuántico [15]. Mientras que en el modelo clásico del vidrio de vórtices el exponente  $p$  característico de la resistividad lineal debe tomar valores iguales o mayores que 1, de acuerdo a la teoría del VRH, dicho exponente  $p$  debe variar en el rango  $4/5-2/3$ . El análisis de la resistividad del sistema bidimensional de vórtices muestra que al aumentar el campo magnético el mecanismo de disipación a bajas temperaturas pasa de la activación térmica ( $p=1$  para  $H < 1T$ ) al VRH en el régimen lineal, a bajas densidades de corriente, con valores de  $p$  entre  $4/5-2/3$ . La dependencia del exponente  $p$  con el campo se muestra en la figura 6. Esta dependencia con el campo magnético se puede explicar en términos de la competición entre las dos dimensiones relevantes: la distancia entre vórtices,  $a_0$  y la distancia de localización del vórtice,  $a_v$ . La primera,  $a_0$ , la distancia media entre vórtices disminuye al aumentar el campo, a la vez que la transición superconductor se desplaza a menor temperatura, lo que aumenta la posibilidad de túnel cuando  $a_0$  se hace comparable a  $a_v$ .

El VRH es un fenómeno asociado a la distribución de defectos en el material, que en un superconductor rompen la regularidad de la red de Abrikosov actuando como centros de anclaje. Si pensamos en el superconductor en términos de la distribución espacial de centros de pinning, estos definen una distribución de pozos energéticos de profundidad variable de cara al anclaje de los vórtices. En consecuencia, entre los vórtices localizados en estos pozos se da una competición entre el salto a estados localizados a una distancia igual a  $k_B T$  del estado fundamental y el tunelamiento a estados lo suficientemente próximos. Para densidades de corriente bajas, en que se sondan los saltos de vórtices a grandes distancias, se favorecen las interacciones en el plano, y por tanto las correlaciones, entre vórtices. En este caso resulta que las excitaciones del sistema consisten en reordenamientos de múltiples vórtices a corta escala espacial, con un coste energético  $U \propto 1/r^{2D}$ , que resultan más favorables que saltos de vórtices individuales, que en un superconductor 2D suponen una cantidad de energía mayor, con una dependencia logarítmica con la distancia,  $U \propto \ln r$  [6]. Así las excitaciones en el sistema de vórtices tendrían lugar mediante numerosos procesos simultáneos de túnel a una velocidad  $\exp(-a_0/a_v)$ . Por este motivo se define una

distancia óptima de salto, y en consecuencia la disipación presenta un comportamiento del tipo  $\rho \propto \exp\left(-\frac{T_0}{T}\right)^p$  con valores del exponente p en el rango 2/3 - 4/5. El VRH se da a bajas densidades de corriente, en el régimen lineal, y deriva en una resistencia nula  $\rho(T = 0K) \rightarrow 0$  para temperatura igual cero, desarrollándose un auténtico vidrio de vórtices. Por este motivo no se observa la saturación de la resistencia a T = 0 K típica de procesos de túnel.

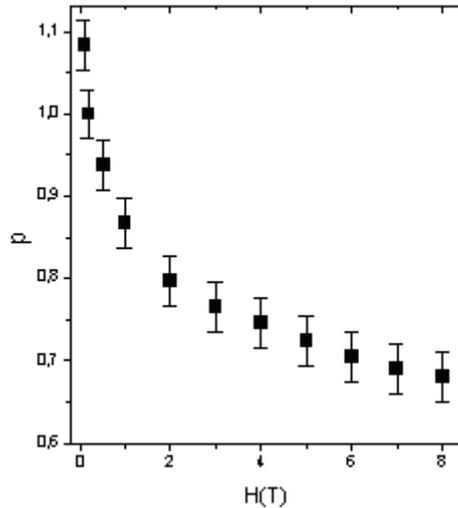


Figura 6: Valores del parámetro p en función del campo magnético obtenidos a partir del ajuste de la resistividad lineal y del escalaje de las curvas I-V. El escalado es tremendamente sensible a los valores de p, permitiendo obtener una barra de error de  $\pm 0.03$ .

En cambio, a altas densidades de corriente se rompen las correlaciones entre vórtices y se analizan saltos individuales a distancias cortas. La consecuente reducción del volumen de correlación y por tanto del tamaño del objeto aumenta la probabilidad de que éste tunelee. En este caso sí que se observa la saturación de la resistencia a muy bajas temperaturas, cercanas al cero, asociada al *creep* cuántico [15]. Dicho comportamiento se muestra en la figura 7, donde se muestra la dependencia de la resistencia en función de  $1000/T$  de la superred  $[\text{YBCO}_{1 \text{ c.u.}}/\text{PBCO}_{5 \text{ c.u.}}]_{1000\text{\AA}}$  bajo un campo de 8T en un rango creciente de corrientes desde  $0.5 \times 10^4$  hasta  $8.6 \times 10^4 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Para altas corrientes, a temperaturas inferiores a  $T < 5\text{K}$  se observa una clara saturación de la resistencia, que muestra como la disipación tiene lugar mediante un mecanismo de *creep* cuántico [16-18]. La presencia de este mecanismo se ha demostrado

recientemente en monocristales de  $Y_xPr_{1-x}Ba_2Cu_3O_7$  [19] y también en otros sistemas bidimensionales puros, como películas de  $YBa_2Cu_3O_{6.4}$ , tanto mediante medidas de transporte como nuestro caso, como sobre medidas de la relajación de la imanación en un magnetómetro de SQUID. Este sistema también presenta una temperatura lo suficientemente baja ( $T_c=25K$  sin campo aplicado) como para observar el fenómeno a campos magnéticos elevados (por encima de 2T).

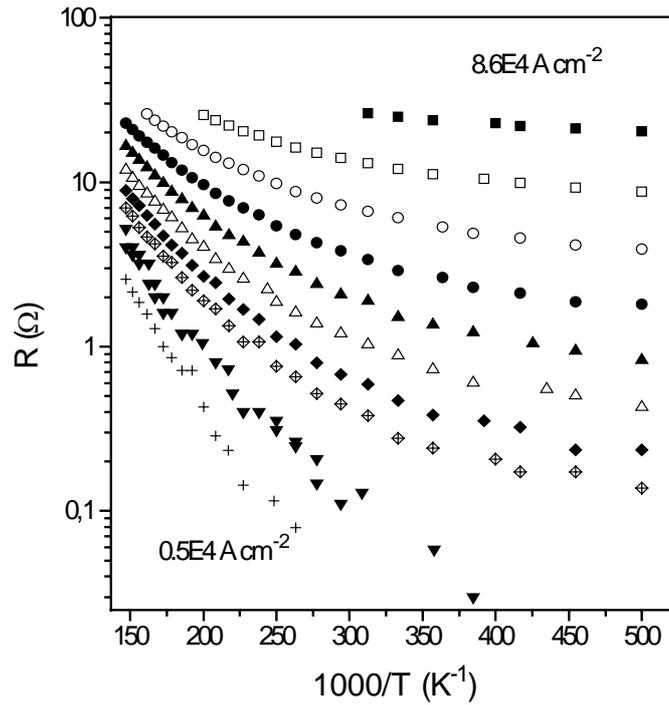


Figura 7: Resistencia en función de  $1000/T$  de la superred  $[YBCO_{1\text{ c.u.}}/PBCO_{5\text{ c.u.}}]_{1000\text{Å}}$  bajo un campo de 8T para densidades de corriente de  $0.5 \times 10^4$ ,  $1 \times 10^4$ ,  $2.9 \times 10^4$ ,  $3.4 \times 10^4$ ,  $4.0 \times 10^4$ ,  $4.6 \times 10^4$ ,  $5.4 \times 10^4$ ,  $6.3 \times 10^4$ ,  $7.4 \times 10^4$ , y  $8.6 \times 10^4 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$  de abajo a arriba respectivamente.

## VIII. 5. Conclusiones.

A lo largo de este capítulo se han presentado los resultados del análisis de las propiedades de transporte de películas de YBCO de grosor igual a una sola celda unidad en superredes  $[\text{YBCO}_1 \text{ c.u.} / \text{PBCO}_5 \text{ c.u.}]_{1000\text{\AA}}$ , bajo campos magnéticos aplicados perpendicularmente a los planos de  $\text{CuO}_2$  de magnitud de 0 – 8T. En estas superredes el espesor de PBCO es suficiente para que las capas superconductoras estén desacopladas unas de otras. El análisis de las características de corriente frente a voltaje, que contienen toda la información sobre la disipación del sistema, confirma que el comportamiento del sistema se ajusta perfectamente a un modelo bidimensional puro, con una temperatura de transición del líquido al vidrio de vórtices  $T_g = 0\text{K}$ .

A pesar de que el vidrio de vórtices sólo existe como tal a  $T = 0\text{K}$ , a muy bajas temperaturas se desarrollan correlaciones en el plano típicas del vidrio. Al disminuir la temperatura lo suficiente, la activación térmica (disipación tipo Arrhenius) se transforma en un mecanismo disipativo basado en el túnel de vórtices, o *Variable Range Hopping* (VRH) cuántico (no Arrhenius), donde  $\rho \propto \exp\left(-\frac{T_0}{T}\right)^p$  con valores del exponente  $p$  en el rango  $2/3 - 4/5$ . Para poder observar el VRH, además de disminuir la temperatura, es necesario aumentar el valor del campo magnético aplicado, de manera que crezca la densidad de pancakes en el plano. Cuando la longitud de localización de estos vórtices bidimensionales se hace comparable al espaciado promedio entre ellos ( $H > 2T$ ) es posible el túnel de vórtices de unos estados a otros.

En las superredes  $[\text{YBCO}_1 \text{ c.u.} / \text{PBCO}_5 \text{ c.u.}]_{1000\text{\AA}}$ , hemos encontrado evidencia del mecanismo de VRH a bajas densidades de corriente y altos campos magnéticos. En estas condiciones las excitaciones del sistema de vórtices son colectivas, y tienen lugar mediante movimientos simultáneos de gran número de vórtices a corta distancia. En consecuencia la resistencia lineal extrapola a un valor nulo a  $T = 0\text{K}$ , donde existe un verdadero vidrio de vórtices. Al aumentar la densidad de corriente y reducirse las correlaciones entre vórtices observamos otro mecanismo de disipación distinto, el régimen denominado *creep* cuántico, consistente en procesos de túnel de vórtices individuales donde la resistividad no lineal presenta un valor finito constante a  $T = 0\text{K}$ .

## VIII. 6. Referencias.

- [1] J.-M. Triscone, Ø. Fischer. Rep. Prog. Phys. **60**, 1673 (1997)
- [2] G. Jakob, T. Hahn, C. Stozel, C. Tomé-Rosa, H. Adrian. Europhys. Lett. **19** 135 (1992)
- [3] Z. Sefrioui, D. Arias, E. M. González, C. León, J. Santamaria, J. L. Vicent. Phys. Rev. B **63** 064503 (2001)
- [4] L.F. Cohen, H.J. Jensen. Rep. Prog. Phys. **60** 1581 (1997)
- [5] M. Tinkham, *Introduction to superconductivity*. McGraw-Hill 1996.
- [6] Z. Sefrioui, Tesis Doctoral.
- [7] H. Yamasaki, K. Endo, S. Kosaka, M. Umeda, S. Yoshida, K. Kajimura. Phys.Rev B **50** 12959 (1994)
- [8] Z. Sefrioui, D. Arias, M. Varela, J.E. Villegas, M.A. López de la Torre, C. León, G.D. Loos, J. Santamaría. Phys. Rev. B **60** 15423 (1999)
- [9] Z. Sefrioui, D. Arias, M. Varela, M. A. López de la Torre, C. León, G. D. Loos, and J. Santamaría, Europhys. Lett. **48** 679 (1999)
- [10] G. Blatter, M.V. Feigelman, V. B. Geshkenbein, A.I. Larkin, V.M. Vinokur. Rev. Mod. Phys. **66** 1125 (1994)
- [11] M.P.A. Fisher, T.A. Tokayasu, A.P. Young. Phys. Rev. Lett. **66** 2931 (1991)
- [12] D.S. Fisher, M.P.A. Fisher, D.A. Huse. Phys. Rev. B **43** 130 (1991)
- [13] C. Dekker, W. Eidellooth, R.H. Koch. Phys. Rev. Lett. **68** 3347 (1992)
- [14] Ø. Fischer, O. Brunner, L. Antognazza, J.M. Triscone, L. Mieville, M.G. Karkut, P. van der Linden, J.A.A. Perenboom. Physica B **177** 87 (1992)
- [15] Z. Sefrioui, D. Arias, F. Morales, M. Varela, C. León, R. Escudero, J. Santamaría Phys.Rev B **63** 054509 (2001)
- [16] Y. Liu, D.B. Haviland, L.Y. Glazman, A. M. Goldman. Phys. Rev. Lett. **68** 2224 (1992)
- [17] D. Ephron, A. Yazdani, A. Kapitulnik, M.R. Beasley. Phys. Rev. Lett. **76** 1529 (1996)
- [18] J.A. Chernavak, J.M. Vallés. Phys.Rev B **54** R15649 (1996)
- [19] T. Stein, G.A. Levin, C.C. Almasan, D.A. Gajewski, M.B. Maple. Phys. Rev. Lett. **82** 2955 (1999)

## ***Publicaciones de esta Tesis***

M.A. Navacerrada, Z. Sefrioui, D. Arias, **M. Varela**, G. Loos, C. León, M.L. Lucía, J. Santamaría, F. Sánchez-Quesada. *Crecimiento epitaxial de superconductores de alta temperatura crítica por pulverización catódica I: películas delgadas de  $YBa_2Cu_3O_7$* . Revista Española de Física, vol 12, nº1, 10- (1998).

**M. Varela**, M.A. Navacerrada, D. Arias, Z. Sefrioui, G. Loos, C. León, M.L. Lucía, J. Santamaría, F. Sánchez-Quesada. *Crecimiento epitaxial de superconductores de alta temperatura crítica por pulverización catódica II: multicapas de  $YBa_2Cu_3O_7/PrBa_2Cu_3O_7$* . Revista Española de Física, vol 12, nº2, 24- (1998).

Z. Sefrioui, D. Arias, M.A. Navacerrada, **M. Varela**, G. Loos, M. Lucía, J. Santamaría, F. Sánchez-Quesada, M.A. López de la Torre. *Metal-insulator transition in  $SrRuO_3$  induced by ion irradiation*. Appl. Phys. Lett., **73**, 3375-3378, (1998).

Z. Sefrioui, M. A. López de la Torre, D. Arias, M. A. Navacerrada, **M. Varela**, M. Lucía, J. Santamaría, F. Sánchez-Quesada. *Disorder and damage effects in  $SrRuO_3$  thin films*. Physica B 259-261, 938-939 (1999).

**M. Varela**, Z. Sefrioui, D. Arias, M. A. Navacerrada, M. Lucía, M. A. López de la Torre, C. León, G. Loos, F. Sánchez-Quesada and J. Santamaría. "Intracell changes in epitaxially strained  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  ultrathin layers in  $YBa_2Cu_3O_{7-x}/PrBa_2Cu_3O_7$  superlattices", Phys. Rev. Lett. **83** 3936-3939 (1999)

Z. Sefrioui, D. Arias, **M. Varela**, J. E. Villegas, M. A. López de la Torre, C. León, G. Loos and J. Santamaría, "Crossover from 3D to pure 2D vortex-glass transition in deoxygenated  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  thin films", Phys. Rev. B. **60** 15423-15429 (1999)

Z. Sefrioui, D. Arias, **M. Varela**, M. A. López de la Torre, C. León, G. D. Loos, and J. Santamaría, "Pure 2D vortex-glass phase transition with  $T_g = 0$  in deoxygenated  $YBa_2Cu_3O_{6.4}$  thin films", Europhys. Lett. **48** 679-685 (1999)

D Arias, Z Sefrioui, **M Varela**, G D Loos, C León, and J Santamaría. "He irradiation and oxygen disorder in epitaxial  $YBa_2Cu_3O_{7-d}$  thin films". Inst. Phys. Conf. Ser. **167**, 815-818 (2000).

Z Sefrioui, D Arias, **M Varela**, M A López de la Torre, G D Loos, C León, and J Santamaría. "Magnetic field induced change in the dimensionality of the vortex glass transition in  $YBa_2Cu_3O_{6.4}$  thin films". Inst. Phys. Conf. Ser. **167**, 827-830 (2000).

M.A. Navacerrada, Z. Sefrioui, D. Arias, G. Loos, C. León, M.L. Lucía, J. Santamaría, F. Sánchez-Quesada, **M.Varela**, "Critical temperature depression and persistent photoconductivity in ion irradiated  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  films and  $YBa_2Cu_3O_{7-x}/PrBa_2Cu_3O_7$  superlattices". Appl. Phys. Lett. **76** 3289-3291 (2000).

T. Palacios, F. Calle, **M. Varela**, C. Ballesteros, E. Monroy, F. B. Naranjo, M. A. Sánchez-García, E. Calleja, E. Muñoz. "Wet etching of GaN grown by molecular beam epitaxy on Si(111)". Semicond. Sci. Technol. **15** 998 (2000).

**M. Varela**, D. Arias, Z. Sefrioui, C. León, C. Ballesteros, J. Santamaría. “*Epitaxial mismatch strain in  $YBa_2Cu_3O_{7-x}/PrBa_2Cu_3O_7$  superlattices*”. Phys. Rev. B. **62** 12509-12515 (2000).

**M. Varela**, D. Arias, Z. Sefrioui, C. León, C. Ballesteros, J. Santamaría. “*Structure characterization of epitaxial strain relaxation in  $YBa_2Cu_3O_{7-x}/PrBa_2Cu_3O_7$  superlattices*”. Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **619** 185-190 (2000). “Recent Developments in Oxide and Metal Epitaxy (Theory and Experiment)” Editado por M. Yeadon, S. Chiang, R.F.C. Farrow, J.W. Evans, O. Auciello (2000)

M. A. López de la Torre, Z. Sefrioui, D. Arias, **M. Varela**, J.E. Villegas, C. Ballesteros, C. León and J. Santamaría, “*Electron-electron interaction and weak localization effects in badly metallic  $SrRuO_3$* ”, Phys. Rev. B. **63** 052403 (2001).

Z. Sefrioui, D. Arias, F. Morales, **M. Varela**, C. León, R. Escudero, J. Santamaría. “*Evidence of vortex tunnel dissipation in deoxygenated  $YBa_2Cu_3O_{6.4}$  thin films*”. Phys. Rev. B. **63** 052509 (2001).

**M. Varela**, B. Fernandez, A. Muñoz, T. Leguey, R. Pareja, C. Ballesteros. “*Titanium segregation mechanism in deformed titanium-vanadium alloys*”. Phil. Mag. Lett. **81**, 259-264 (2001).

**M. Varela**, W. Grogger, D. Arias, Z. Sefrioui, C. León, C. Ballesteros, K. M. Krishnan, J. Santamaría. “*Direct evidence for block-by-block growth in high-temperature superconductor ultra-thin films*”. Phys. Rev. Lett. En prensa (2001).

P. Prieto, P. Vivas, G. Campillo, E. Baca, L.F. Castro, **M. Varela**, C. Ballesteros, J.E. Villegas, D. Arias, J. Santamaría. “*Coexistence of magnetism and superconductivity in  $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3/YBa_2Cu_3O_{7-x}$  superlattices*”. Journal of Applied Physics. En prensa (2001)

**M. Varela**, C. Ballesteros, W. Grogger, K. Krishnan, D. Arias, Z. Sefrioui, C. León, J. Santamaría. “*High-Resolution and Energy-Filtered Transmission Electron Microscopy of  $YBa_2Cu_3O_{7-x}/PrBa_2Cu_3O_7$  superlattices*”. Journal of Alloys and Compounds. En prensa (2001).

D. Arias, Z. Sefrioui, **M. Varela**, G. D. Loos, C. León, J. Santamaría. “*Chain oxygen disorder in deoxygenated  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  thin films induced by light ion irradiation*” Journal of Alloys and Compounds. En prensa (2001).

Raúl Gago, Luis Vázquez, Rodolfo Cuerno, **María Varela**, Carmen Ballesteros, José María Albella. “*Production of ordered silicon nanocrystals by low energy ion sputtering*” Appl. Phys. Lett. En prensa (2001).

Z. Sefrioui, D. Arias, **M. Varela**, C. León, J. Santamaría. “*Effect of anisotropy on the vortex liquid dissipation in  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  thin films*”. Journal of Alloys and compounds En prensa (2001).

## ***Comunicaciones a congresos***

---

International Conference on Strongly Correlated Electron Systems, Paris 15-18 Julio 1998. Z. Sefrioui, M. A. López de la Torre, D. Arias, M. A. Navacerrada, **M. Varela**, M. L. Lucía, J. Santamaría and F. Sánchez- Quesada. "*Disorder and Damage Effects in SrRuO<sub>3</sub> Thin Films*". Poster.

American Physical Society Centennial Meeting, Atlanta (U.S.A.) 22-26 Marzo 1999. D. Arias, Z. Sefrioui, M.A. Navacerrada, **M. Varela**, G. Loos, M. Lucía, J. Santamaría, F. Sánchez-Quesada. "*Effects of He<sup>+</sup> irradiation on the superconducting properties of thin YBCO films*". Comunicación oral.

XIX Reunión Bional de la SEME. Murcia, 27-30 Abril 1999. B. Fernández, **M. Varela**, T. Leguey, A. Muñoz, C. Ballesteros, R. Pareja. "*Caracterización estructural de aleaciones de V-Ti. Procesos de precipitación*". Comunicación oral.

4 th European Conference on Applied Superconductivity. Barcelona 14-17 Septiembre 1999. Z. Sefrioui, D. Arias, **M. Varela**, M. A. López de la torre, C. León, G. Loos, J. Santamaría. "*Crossover from 3D to Pure 2D Vortex-Glass transition in deoxygenated YBCO thin films*". Póster

4 th European Conference on Applied Superconductivity. Barcelona 14-17 Septiembre 1999. D. Arias, Z. Sefrioui, **M. Varela**, M. A. López de la torre, C. León, G. Loos, J. Santamaría. "*He<sup>+</sup> Irradiation and oxygen disorder in epitaxial YBCO*". Póster

2000 Materials Research Society Spring Meeting. San Francisco 24-28 Abril 2000. **María. Varela**, Diego Arias, Jacobo Santamaría, Carmen Ballesteros. "*Structure characterization of epitaxially strained YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-d</sub>/ PrBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> superlattices*". Póster y presentación oral.

2000 Meeting of the International Union of Microbeam Analysis Societies. Hawaii 9-13 Julio 2000. Werner Grogger, **M. Varela**, Carmen Ballesteros, Kannan Krishnan. "*Energy-filtered imaging and growth mechanisms of YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-d</sub> ultrathin films*"

4th International Conference on f-elements. Madrid, 17-21 September 2000. **M. Varela**, W. Grogger, D. Arias, Z. Sefrioui, C. León, K.M. Krishnan, C. Ballesteros, J. Santamaría. "*Epitaxial mismatch strain in YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-d</sub> / PrBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> superlattices*". Presentación oral.

4th International Conference on f-elements. Madrid, 17-21 September 2000. D. Arias, Z. Sefrioui, **M. Varela**, C. León, J. Santamaría. "*Chain disorder in deoxygenated YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-d</sub> thin films induced by light ion irradiation*". Póster.

8º Congreso Nacional de tratamientos térmicos y de superficie. Barcelona, (España) 20-22 Junio 2000. R. Rodríguez, J. García, R. Sánchez, A. Medrano, M. Rico, C. Ballesteros, **M. Varela**, D. Cáceres, I. Vergara. "*Mejora de las propiedades tribológicas de aleaciones V-Ti mediante implantación iónica*"

---

2000 Materials Research Society Fall Meeting. Boston (USA), 27 Noviembre- 1 Diciembre 2000. J. Villegas, E. M. Gonzalez, J.L. Vicent Z. Sefrioui, J. Santamaria, **M. Varela**. “*Dissipation and anisotropy in ultrathin  $YBa_2Cu_3O_{7-d}/PrBa_2Cu_3O_7$  superlattices*” . Póster

Reunión Nacional de Física del Estado Sólido (GEFES) de la Real Sociedad Española de Física. Madrid, España. 7-9 de Febrero de 2001. **M. Varela**, W. Grogger, D. Arias, Z. Sefrioui, C. León, C. Ballesteros, K.M. Krishnan, J. Santamaría. “*Evidencia del crecimiento bloque a bloque de capas ultradelgadas de  $YBa_2Cu_3O_{7-d}$  en superredes de  $YBa_2Cu_3O_{7-d}/PrBa_2Cu_3O_7$* ”. Póster.

Reunión del Grupo Especializado de Física del Estado Sólido (GEFES) de la Real Sociedad Española de Física. Madrid, España. 7-9 de Febrero de 2001. **M. Varela**, Z. Sefrioui, D. Arias, F. Morales, C. León, R. Escudero, J. Santamaría. “*Túnel de vórtices en películas delgadas y superredes de  $YBa_2Cu_3O_{7-d}$  a partir de medidas de magnetotransporte*”. Póster.

Reunión del Grupo Especializado de Física del Estado Sólido (GEFES) de la Real Sociedad Española de Física. Madrid, España. 7-9 de Febrero de 2001. J.E. Villegas, E.M. González, J.L. Vicent, Z. Sefrioui, **M. Varela**, J. Santamaría. “*Anisotropía y dimensionalidad en superredes  $YBa_2Cu_3O_{7-d}/PrBa_2Cu_3O_7$*  ”. Póster.

American Physical Society March Meeting 2001. Seattle (E:U.U.), 12-16 Marzo 2001. **M. Varela**, W. Grogger, D. Arias, Z. Sefrioui, C. León, C. Ballesteros, K.M. Krishnan, J. Santamaría. “*Block by block growth of ultrathin  $YBa_2Cu_3O_{7-d}$  in  $YBa_2Cu_3O_{7-d}/PrBa_2Cu_3O_7$  superlattices*” . Presentación oral.

American Physical Society March Meeting 2001. Seattle (E:U.U.), 12-16 Marzo 2001. **M. Varela**, Z. Sefrioui, D. Arias, F. Morales, C. León, R. Escudero, J. Santamaría. “*Vortex tunneling dissipation explored by transport measurements in  $YBa_2Cu_3O_{7-d}$  thin films and superlattices*”. Presentación oral.

American Physical Society March Meeting 2001. Seattle (E:U.U.), 12-16 Marzo 2001. P. Prieto, P. Vivas, G. Campillo, L. F. Castro, E. Baca, **M. Varela**, C. Ballesteros, D. Arias, C. Leon, J. Santamaría. “*In-situ deposition of  $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3/YBa_2Cu_3O_7$  superlattices by a high-pressure dc-sputtering process*” . Presentación oral.

2ª Reunión española de Optoelectrónica. Barcelona (España) 16-18 de Julio de 2001. S. Fernández, F.B. Naranjo, F. Calle, E. Calleja, **M. Varela**, A. R. Landa-Cánovas, C. Ballesteros. “*MBE grown  $Al_xGa_{1-x}N/GaN$  distributed Bragg reflectors for green resonant cavity LEDs*”

---